

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 8 月 11 日 (11.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/073322 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 101/02 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/001024
- (22) 国際出願日: 2005 年 1 月 26 日 (26.01.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-024171 2004 年 1 月 30 日 (30.01.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島三丁目 2 番 4 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 河野 良行 (KONO, Yoshiyuki) [JP/JP]; 〒6730018 兵庫県明石市西明石北町 3-3-2 6-1 0 3 Hyogo (JP).
- (74) 共通の代表者: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION); 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島三丁目 2 番 4 号 Osaka (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: HARDENABLE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 硬化性組成物

(57) Abstract: A room temperature hardenable composition having a reactive silicon group that without detriment to the recoverability, durability and creep resistance of hardened matter, can have its mechanical properties regulated to those suitable for sealing materials and adhesives and that has a low viscosity ensuring high workability. There is provided, for example, a hardenable composition comprising organic polymer (A) having a reactive silicon group, represented by the following general formula (1) wherein a is 3 and organic polymer (B) having an average of 0.5 to 1.5 reactive silicon groups per molecule, represented by the following general formula. $-Si(R^{1-3}_a)X_a$ (1).

(57) 要約: 本発明は、硬化物の復元性、耐久性および耐クリープ性を損なわず、かつシーリング材や接着剤に適した機械的物性に調整可能で、更に組成物の粘度が低く作業性が良好な反応性ケイ素基を有する室温硬化性組成物を提供することを課題とし、例えば、下記一般式 (1) において a が 3 である反応性ケイ素基を含有する有機重合体 (A) と、下記一般式 (1) で表される反応性ケイ素基を一分子当たり平均 0.5 個 ~ 1.5 個含有する有機重合体 (B) からなる硬化性組成物により上記課題が解決される。 $-Si(R^{1-3}_a)X_a$ (1)

WO 2005/073322 A1

明 細 書

硬化性組成物

技術分野

- [0001] 本発明は湿分で硬化する室温硬化性組成物に関するものである。より詳しくは、シロキサン結合を形成することによって架橋しうる反応性ケイ素含有官能基を有する有機重合体を含有する硬化性組成物に関する。

背景技術

- [0002] 反応性ケイ素基(加水分解、縮合反応することによりシロキサン結合を形成し架橋しうる反応性ケイ素含有官能基)を有する有機重合体を硬化させてシーリング材、接着剤等に使用方法はこれまでによく知られており工業的に有用な方法である。
- [0003] このような化合物のうち、特に主鎖がオキシアルキレン系重合体、ポリイソブチレン系重合体、(メタ)アクリル系重合体は、室温で液状であり、かつ硬化物が低モジュラスで高伸び特性があることから、シーリング材や接着剤等へ利用されている。
- [0004] 末端に反応性ケイ素基を有する湿分硬化性の重合体としては、オキシアルキレン系重合体の不飽和末端基にヒドロシリル化反応により反応性ケイ素基含有化合物を導入した重合体(特許文献1参照)、オキシアルキレン系重合体の末端水酸基と反応性ケイ素基含有イソシアネート化合物とを反応させた重合体(特許文献2参照)等がある。
- [0005] しかし、同一ケイ素上に3つの加水分解性基を有する反応性ケイ素基を有する有機重合体からなる硬化物は、非常に脆くなりやすく、低伸びとなる傾向がある。また、伸びを確保するために高分子量とした場合には粘度が高くなる問題がある。
- [0006] したがって、同一ケイ素上に3つの加水分解性基を有する反応性ケイ素基を有する有機重合体において、硬化物の機械的物性の改善および低粘度化が強く求められている。

特許文献1:特開平3-72527号公報

特許文献2:特開平3-47825号公報

発明の開示

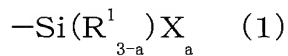
発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の課題は、上記問題に鑑み、硬化物の復元性、耐久性および耐クリープ性を損なわず、かつシーリング材や接着剤に適した機械的物性に調整可能で、更に組成物の粘度が低く作業性が良好な反応性ケイ素基含有室温硬化性組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記問題点について鋭意研究を重ねた結果、以下の方法により上記の課題を達成するに至った。すなわち、

1) 下記一般式(1)においてaが3である反応性ケイ素基を含有する有機重合体(A)と、下記一般式(1)で表される反応性ケイ素基を一分子当たり平均0.5個〜1.5個含有する有機重合体(B)からなる硬化性組成物。



(式中、 R^1 は、炭素数1〜20のアルキル基、炭素数6〜20のアリール基、炭素数7〜20のアラルキル基または $(\text{R}')_3\text{SiO}-$ で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^1 が2個以上存在する時、それらは同一であってもよく、異なってもよい。ここで R' は炭素数1〜20の1価の炭化水素基であり、3個の R' は同一であってもよく、異なってもよい。Xは水酸基または加水分解性基を示し、Xが2個以上存在するときは、それらは同一であってもよく、異なってもよい。aは1、2、または3を示す。)

2) 有機重合体(B)の反応性ケイ素基が、一般式(1)においてaが2である反応性ケイ素基である1)記載の硬化性組成物。

3) 有機重合体(B)の反応性ケイ素基が、一般式(1)においてaが3である反応性ケイ素基である1)記載の硬化性組成物。

4) 有機重合体(B)が、反応性基を有する有機重合体1モルに対して、その反応性基と反応可能な官能基と一般式(1)で表される反応性ケイ素基とを併有する化合物0.5モル以上1.5モル以下を反応して得られる重合体である1)〜3)のいずれかに記載の硬化性組成物。

5) 有機重合体(A)および(B)の主鎖骨格がともにオキシアルキレン系重合体である1)〜4)のいずれかに記載の硬化性組成物。

6) 有機重合体(B)が、実質的に1個の一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有する1)～5)のいずれかに記載の硬化性組成物。

7) 有機重合体(B)の分子量が8000以下である1)～6)のいずれかに記載の硬化性組成物。

8) 有機重合体(B)が分子中にウレタン結合、ウレア結合を有しない1)～7)のいずれかに記載の硬化性組成物。

9) 有機重合体(A)が分子中にウレタン結合、ウレア結合を有しない1)～8)のいずれかに記載の硬化性組成物。

10) 有機重合体(B)の分子量が、有機重合体(A)の分子量よりも1000以上小さい1)～9)のいずれかに記載の硬化性組成物。

発明の効果

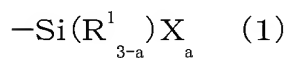
[0009] 本発明の硬化性組成物は、硬化物の復元性、耐久性および耐クリープ性が良好であって、かつシーリング材や接着剤に適した機械的物性に調整可能で、更に組成物の粘度が低く作業性が良好な反応性ケイ素基を有する室温硬化性組成物である。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]実施例と比較例で得た硬化物のモジュラス(M100)と復元性の関係を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

[0011] 本発明において有機重合体(A)に必須の反応性ケイ素基は、下記一般式(1)で表される反応性ケイ素基のうち、 $a=3$ で表される基である。



(式中、 R^1 は、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基または $(\text{R}')_3\text{SiO}-$ で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^1 が2個以上存在する時、それらは同一であってもよく、異なってもよい。ここで R' は炭素数1～20の1価の炭化水素基であり、3個の R' は同一であってもよく、異なってもよい。Xは水酸基または加水分解性基を示し、Xが2個以上存在するときは、それらは同一であってもよく、異なってもよい。aは1、2、または3を示す。)

上記Xで示される加水分解性基は特に限定されず、従来公知の加水分解性基であ

れば好適に使用できる。具体的には、例えば、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基およびアルケニルオキシ基が好ましいが、加水分解性が穏やかで取り扱い易いという点から、メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基が特に好ましい。

[0012] 反応性ケイ素基としては、特に制限されないが、加水分解活性の高い点と加水分解性が穏やかで取り扱い易い点から、トリアルコキシ基が好ましく、具体的な官能基としてはトリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリイソプロペニルオキシシリル基からなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。具体的には、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基が好ましい。トリアルコキシシランを使用した場合は、有機重合体(A)の硬化性組成物の還元性、耐久性、耐クリープ性の改善効果が特に大きい。

[0013] 有機重合体(A)の反応性ケイ素基は1分子あたり平均して少なくとも1個存在するのが好ましく、より好ましくは1.1〜5個、さらに好ましくは1.2〜5個存在する。有機重合体(A)1分子中に含まれる反応性ケイ素基の数が1個未満になると、硬化性が不十分になり、良好なゴム弾性が出難く、その硬化物の還元性、耐久性、耐クリープ性も発現しにくくなる。反応性ケイ素基は有機重合体(A)分子鎖の末端に存在してもよく、内部に存在してもよい。反応性ケイ素基が分子鎖の末端に存在すると、最終的に形成される硬化物に含まれる有機重合体(A)成分の有効網目鎖量が多くなるため、高強度、高伸びで、低弾性率を示すゴム状硬化物が得られやすくなる。

[0014] なお、本発明で用いられる有機重合体(A)は、一般式(1)におけるaが3の反応性ケイ素基の他に、aが2の反応性ケイ素基などを併有していてもよい。

[0015] (反応性ケイ素基の導入)

反応性ケイ素基を重合体に導入する方法としては、特に限定されず、種々の方法を用いることができる。例えば、

I) アルケニル基等の不飽和基を有する有機重合体と反応性ケイ素基含有ヒドロシラン化合物とを8族遷移金属触媒の存在下で反応させるヒドロシリル化反応を適用する方法、

II) 水酸基、エポキシ基、イソシアネート基などの反応性基を有する有機重合体に、そ

れら反応性基と反応性を有する官能基と反応性ケイ素基とをともに有する化合物を反応させる方法(例えば、水酸基を有する有機重合体とイソシアネートシランとの反応)、

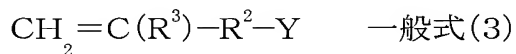
III) アルケニル基等の不飽和基を有する有機重合体と反応性ケイ素基とメルカプト基をともに有する化合物を反応させる方法が挙げられる。

[0016] 中でもI)の方法が、残留原料の除去性および反応性の点で好ましい。また、ウレタン結合やウレア結合のような耐熱性の低下が懸念される構造を有しない点からもI)の方法が好ましい。

[0017] 上記したアルケニル基等の不飽和基を末端に有する有機重合体の製造法としては、従来公知の方法を用いればよく、例えば水酸基末端の有機重合体にアルケニル基を有する化合物を反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合等により結合させる方法等が挙げられる。例えば、エーテル結合によりアルケニル基を導入する場合は、有機重合体の水酸基末端を —ONa や —OK などのオキシメタル基にした後、一般式(2)：



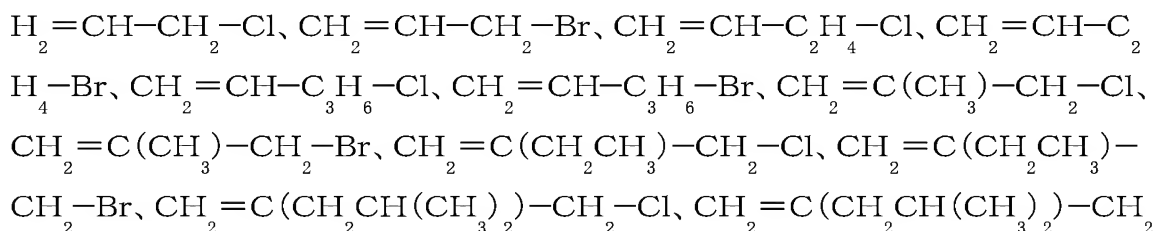
または一般式(3)：



(式中、 R^2 は炭素数1から20の2価の有機基、 R^3 は炭素数10以下の炭化水素基、Yはハロゲン原子。)で示される不飽和基含有化合物を反応させる方法が挙げられる。

[0018] 末端水酸基をオキシメタル基にする方法としては、Na、Kのごときアルカリ金属；NaHのごとき金属水素化物； NaOCH_3 のごとき金属アルコキシド；NaOH、KOHなどのアルカリ水酸化物などと反応させる方法があげられる。

[0019] 一般式(2)または(3)で示される不飽和基含有化合物の具体例としては、例えばC



-Br、等が挙げられ、特に反応性の点から、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{Cl}$ が好ましい。

- [0020] 不飽和基の導入方法としては、これ以外に $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ 基や $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 基等を有するイソシアネート化合物、カルボン酸化合物、エポキシ化合物等を用いることもできる。
- [0021] 上記化合物によりアルケニル基が導入された有機重合体には、さらにヒドロシリル化反応により反応性ケイ素基が導入される。その際に用いられる8族遷移金属触媒としては、白金、ロジウム、コバルト、パラジウム及びニッケル等の8族遷移金属元素から選ばれた金属錯体触媒等が使用される。例えば、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、白金-ビニルシロキサン錯体、白金-オレフィン錯体、Ptメタル、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 RhCl_3 、 $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 RuCl_3 、 IrCl_3 、 FeCl_3 、 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 等のような化合物が使用できるが、ヒドロシリル化の反応性の点から、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、白金-ビニルシロキサン錯体、白金-オレフィン錯体のいずれかであることが特に好ましい。
- [0022] この様な製造法は、例えば、特許公報第1396791号、特許公報第1727750号、特許公報第2135751号、特開平3-72527号公報に示されている。
- [0023] 上記ヒドロシリル化反応で用いるヒドロシラン化合物としては、一般的には、トリクロロシラン、メチルジクロロシランのようなハロゲン化シラン類；トリメトキシシラン、トリエトキシシランのようなトリアルコキシシラン類；メチルジメトキシシラン、エチルジエトキシシランのようなアルキルジアルコキシシラン類などが挙げられるが、一般式(1)中のaが3である反応性ケイ素を有する重合体(A)を製造する場合に用いるヒドロシラン化合物としては、たとえば、トリクロロシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシランのようなトリアルコキシシラン類などがあり、これらに限定されるものではない。これらのうちではとくにトリアルコキシシラン類が、加水分解性と反応のマイルドさ、貯蔵性等の点から好ましい。
- [0024] 前記トリアルコキシシラン類の中でも、トリメトキシシランなどの炭素数が1のアルコキシ基(メトキシ基)を有するトリアルコキシシランは、不均化反応が速く進行する場合があります。不均化反応が進むと、ジメトキシシランのようなかなり危険な化合物が生じる。取り扱い上の安全性の観点から、炭素数が2以上のアルコキシ基を有するトリアルコキシ

シシランを用いることが好ましい。入手性、取り扱い上の安全性、得られる硬化性組成物の復元性、耐久性、耐クリープ性、の観点から、I)のヒドロシリル化反応を適用する方法においてはトリエトキシシシランの使用が最も好ましい。

[0025] II)としては、例えば末端に反応性基として水酸基を有する重合体と水酸基と反応可能なイソシアネート基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる方法が挙げられる。具体的には特開平3-47825号公報に示される方法等が挙げられるが、特に限定されるものではない。前記イソシアネート基および反応性ケイ素基を有する化合物の具体例としては、一般的には、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシシランなどがあげられるが、一般式(1)中のaが3である反応性ケイ素を有する重合体(A)を製造する場合に用いる化合物としては、たとえば、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシシランなどがあり、これらに限定されるものではない。

[0026] III)の方法としては、たとえば、メルカプト基および反応性ケイ素基を有する化合物を、ラジカル開始剤および／またはラジカル発生源存在下でのラジカル付加反応によって、有機重合体の不飽和結合部位に導入する方法等が挙げられるが、特に限定されるものではない。前記メルカプト基および反応性ケイ素基を有する化合物の具体例としては、一般的には、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシシランなどがあげられるが、一般式(1)中のaが3である反応性ケイ素を有する重合体(A)を製造する場合に用いる化合物としては、たとえば、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシシランなどがあり、これらに限定されるものではない。

[0027] 前述した様に、トリメトキシシシラン等の一つのケイ素原子に3個の加水分解性基が結合しているシシラン化合物は不均化反応が進行する場合があります、特にトリメトキシシシランなどの炭素数が1のアルコキシ基(メトキシ基)を有するトリアルコキシシシランは、不均化反応が速く進行する場合があります。不均化反応が進むと、ジメトキシシシランのようになり危険な化合物が生じる。しかし、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシシランや γ -イ

ソシアネートプロピルトリメトキシシランでは、このような不均化反応は進行しない。このため、ケイ素含有基としてトリメトキシシリル基などのメトキシ基を有するトリアルコキシシリル基を用いる場合には、II) またはIII) の合成法を用いることが好ましい。

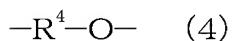
[0028] I) の方法でも、例えばトリエトキシシランを有機重合体に導入した後に、そのエトキシ基をメタノールおよびエステル交換反応触媒を用いエステル交換することにより、トリメトキシシリル基に変換することが可能である。

[0029] 反応性ケイ素基は、有機重合体分子鎖の末端あるいは内部にあってもよいし、また、両方にあってもよい。とくに、反応性ケイ素基が分子末端にあるときは、最終的に形成される硬化物に含まれる有機重合体成分の有効網目鎖量が多くなるため、高強度で高伸びのゴム状硬化物が得られやすくなるなどの点から好ましい。

[0030] 本発明の反応性ケイ素基を有する有機重合体(A)および有機重合体(B)の主鎖骨格には特に限定はなく、例えばその主鎖骨格は一般に知られているオキシアルキレン系重合体、ビニル系重合体、飽和炭化水素系重合体、ポリエステル系重合体、ポリウレタン等の有機重合体を使用することができる。

[0031] 本発明の有機重合体(A)の主鎖骨格は、室温で液状で低温特性が良好で、粘度が低く、かつ良好な相溶性を有することから、オキシアルキレン系重合体であることが好ましい。

[0032] 有機重合体(A)の主鎖骨格がオキシアルキレン系重合体で有する場合の重合体主鎖を構成する単位としては、一般式(4)：



(式中、 R^4 は炭素数1〜4の2価のアルキレン基)で表わされるものを使用できるが、入手性が容易な点から、オキシプロピレン系重合体がより好ましい。

[0033] オキシアルキレン系重合体は、直鎖状であっても分枝状であってもよく、あるいは、これらの混合物であってもよい。また、他の単量体単位等が含まれていてもよいが、適度に低粘度である点や適度な柔軟性を有する硬化物を与える点から、上記式で表わされる構成単位が、オキシアルキレン系重合体中に50重量%以上、好ましくは80重量%以上存在することが好ましい。

[0034] オキシアルキレン系重合体の分子量には特に制限はないが、GPC測定におけるポ

リスチレン換算での数平均分子量が500〜100,000であることが好ましい。更には取り扱いの容易さ等から1,000〜70,000であることが好ましい。数平均分子量が500未満であると硬化物が脆くなるため好ましくなく、100,000を越えると重合体の粘度が高くなりすぎるため好ましくない。

[0035] さらに、このオキシプロピレン重合体においては、重量平均分子量と数平均分子量との比 (M_w / M_n) が1.6以下であるのが好ましく、より好ましくは1.5以下であり、さらに好ましくは1.4以下である。分子量分布は各種の方法で測定可能であるが通常ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 法での測定が一般的である。上記 M_w / M_n が1.6以下の反応性ケイ素基を有するオキシプロピレン重合体を用いた組成物は低粘度であり、良好な作業性を示す。

[0036] オキシアルキレン系重合体における重合体主鎖の製造方法は特に限定されることはなく、開始剤と触媒の存在下、モノエポキシドを開環重合することによって得る方法が例示できる。具体的には、例えば、KOHのようなアルカリ触媒による重合法、例えば、特開昭61-215623号公報に示される有機アルミニウム化合物とポルフィリンとを反応させて得られる錯体に代表される遷移金属化合物-ポルフィリン錯体触媒による重合法、例えば、特公昭46-27250号、特公昭59-15336号、米国特許3278457号、米国特許3278458号、米国特許3278459号、米国特許3427256号、米国特許3427334号、米国特許3427335号各公報に示される複合金属シアン化物錯体触媒による重合法、例えば、特開平11-60723号公報に示されるフォスファゼンを用いた重合法等があげられる。中でも複合金属シアン化物錯体触媒による重合法、フォスファゼンを用いた重合法は、着色が殆どなく、また、高分子量であっても分子量分布が狭いポリオキシアルキレン系重合体を得ることができるために高分子量ながら低粘度のオキシアルキレン系重合体を得られる特徴があるので好ましい。

[0037] この他にも、オキシアルキレン系重合体の重合体主鎖は、水酸基末端ポリオキシアルキレン系重合体を塩基性化合物、例えばKOH、NaOH、 KOCH_3 、 NaOCH_3 等の存在下、2官能以上のハロゲン化アルキル、例えば CH_2Cl_2 、 CH_2Br_2 等による鎖延長等によっても得ることができる。また、2官能や3官能のイソシアネート化合物によって水酸基末端ポリオキシアルキレン系重合体を鎖延長する方法等もあげられる。

- [0038] 本発明の有機重合体(A)の主鎖骨格は、上記オキシアルキレン系重合体の他、反応性ケイ素基を有するビニル系重合体を使用することができる。ビニル系重合体の主鎖は、制御ラジカル重合あるいはフリーラジカル重合により得ることができる。
- [0039] まず制御ラジカル重合の場合について説明する。
- [0040] 発明者らは、これまでに様々な架橋性官能基を重合体末端に有するビニル系重合体、その製造法、硬化性組成物、及び用途に関して数々の発明を行ってきた(特開平11-080249、特開平11-080250、特開平11-005815、特開平11-116617、特開平11-116606、特開平11-080571、特開平11-080570、特開平11-130931、特開平11-100433、特開平11-116763、特開平9-272714号、特開平9-272715号等を参照)。ビニル系重合体としては特に限定されないが、上に例示した発明で開示される重合体をすべて好適に用いることができる。
- [0041] ビニル系重合体の主鎖を構成するビニル系モノマーとしては特に限定されず、各種のものをを用いることができる。例示するならば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸tert-ブチル、(メタ)アクリル酸n-ペンチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、 γ -(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチル

ルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ)アクリル系モノマー;スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等の芳香族ビニル系モノマー;パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニル系モノマー;ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー;無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル;フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル;マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアシルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー;アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のアクリロニトリル系モノマー;アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー;酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類;エチレン、プロピレン等のアルケン類;ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類;塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。

[0042] ビニル系重合体の主鎖が、(メタ)アクリル系モノマー、アクリロニトリル系モノマー、芳香族ビニル系モノマー、フッ素含有ビニル系モノマー及びケイ素含有ビニル系モノマーからなる群より選ばれる少なくとも1つのモノマーを主として重合して製造されるものであることが好ましい。ここで「主として」とは、ビニル系重合体を構成するモノマー単位のうち50モル%以上、好ましくは70%以上が、上記モノマーであることを意味する。

[0043] なかでも、生成物の物性等から、スチレン系モノマー及び(メタ)アクリル酸系モノマーが好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーであり、特に好ましくはアクリル酸エステルモノマーであり、更に好ましくは、アクリル酸ブチルである。本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共重合、更にはブロック共重合させても構わなく、その際は、これらの好ましいモノ

ノマーが重量比で40%以上含まれていることが好ましい。なお上記表現形式で例えば(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸および／あるいはメタクリル酸を表す。

- [0044] なお、限定はされないが、ゴム弾性を要求する用途にはビニル系重合体のガラス転移温度が室温ないしは使用温度よりも低いことが好ましい。
- [0045] ビニル系重合体の分子量分布、すなわち、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)は、特に限定されないが、好ましくは1.8未満であり、より好ましくは1.7以下であり、さらに好ましくは1.6以下であり、なお好ましくは1.5以下であり、特に好ましくは1.4以下であり、最も好ましくは1.3以下である。本発明でのGPC測定においては、通常、移動相としてクロロホルムを用い、測定はポリスチレンゲルカラムにておこない、数平均分子量等はポリスチレン換算で求めることができる。
- [0046] ビニル系重合体の数平均分子量は特に制限はないが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した場合、500～1,000,000の範囲が好ましく、1,000～10,000,000がより好ましく、5,000～50,000がさらに好ましい。
- [0047] ビニル系重合体の合成法は、制御ラジカル重合の中でもリビングラジカル重合が好ましく、その中でも原子移動ラジカル重合が好ましい。
- [0048] 原子移動ラジカル重合では、有機ハロゲン化物、特に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物(例えば、 α 位にハロゲンを有するカルボニル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物)、あるいはハロゲン化スルホニル化合物等が開始剤として用いられる。次にフリーラジカル重合法により製造されたビニル系重合体について説明する。
- [0049] ビニル系モノマーとしては特に限定されず、各種のものをを用いることができ、上述の制御ラジカル重合で使用したモノマーをすべて好適に用いることができる。
- [0050] 限定はされないが、ビニル系重合体の主鎖が、(メタ)アクリル系モノマー、アクリロニトリル系モノマー、芳香族ビニル系モノマー、フッ素含有ビニル系モノマー及びケイ素含有ビニル系モノマーからなる群より選ばれる少なくとも1つのモノマーを主として重合して製造されるものであることが好ましい。ここで「主として」とは、ビニル系重合体を構成するモノマー単位のうち50モル%以上、好ましくは70%以上が、上記モノ

マーであることを意味する。

- [0051] なかでも、生成物の物性等から、スチレン系モノマー及び(メタ)アクリル酸系モノマーが好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーである。本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共重合、更にはブロック共重合させても構わなく、その際は、これらの好ましいモノマーが重量比で40%以上含まれていることが好ましい。なお上記表現形式で例えば(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸および／あるいはメタクリル酸を表す。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。
- [0052] なお、このビニル系重合体中には(メタ)アクリル酸エステルモノマー等上記モノマー単位のほかに、これらと共重合性を有する単量体単位が含有されていてもよい。例えば、(メタ)アクリル酸等のカルボン酸基、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド等のアミド基、グリシジル(メタ)アクリレート等のエポキシ基、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、アミノエチルビニルエーテル等のアミノ基を含む単量体等は、湿分硬化性、内部硬化性の点で共重合効果が期待できる。その他アクリロニトリル、スチレン、 α -メチルスチレン、アルキルビニルエーテル、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、エチレン等に起因する単量体単位などがあげられる。
- [0053] この場合のビニル系重合体の数平均分子量は特に制限はないが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した場合、500〜100,000のものが取り扱いの容易さの点から好ましい。さらに5,000〜30,000のものが硬化物の耐候性、作業性が良好であることからより好ましい。
- [0054] フリーラジカル重合でビニル系重合体の主鎖を合成する方法は、通常ビニル重合の方法、例えば、ラジカル反応による溶液重合法により得ることができる。重合は、通常、前記の単量体およびラジカル開始剤や連鎖移動剤等を加えて50〜150℃で反応させることにより行われる。
- [0055] 前記ラジカル開始剤の例としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、4, 4'-アゾビス(4-シアノバレリク)アシッド、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)、アゾビスイソ酪酸アミジン塩酸塩、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ系開始剤、過酸化ベンゾイル

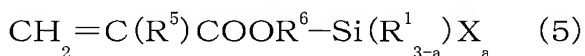
、過酸化ジ-tert-ブチルなどの有機過酸化物系開始剤があげられるが、重合に使用する溶媒の影響を受けない、爆発等の危険性が低いなどの点から、アゾ系開始剤の使用が好ましい。

[0056] 連鎖移動剤の例としては、n-ドデシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン、ラウリルメルカプタン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプタン類や含ハロゲン化合物等があげられる。

[0057] 重合は溶剤中に行なってもよい。溶剤の例としては、エーテル類、炭化水素類、エステル類などの非反応性の溶剤が好ましい。

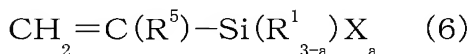
[0058] ビニル系重合体の反応性ケイ素基としては、前述の一般式(1)で示される反応性ケイ素基が同様に使用できる。

[0059] ビニル系重合体の中に反応性ケイ素基を導入する方法としては、前述のI)、II)、III)の方法に加え、例えば、重合性不飽和結合と反応性ケイ素基とを併せ持つ化合物を(メタ)アクリル酸エステル単量体単位と共重合させる方法があげられる。重合性不飽和結合と反応性ケイ素基とを併せ持つ化合物としては、一般式(5)：



(式中、 R^5 は水素原子またはメチル基。 R^6 は炭素数1〜6の2価のアルキレン基を示す。 R^1 , X , a は前記一般式(1)のものと同一。)

または一般式(6)：



(式中、 R^5 , R^1 , X , a は前記と同じ。)

で表される単量体、例えば、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等のγ-メタクリロキシプロピルポリアルコキシシラン；γ-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン等のγ-アクリロキシプロピルポリアルコキシシラン；ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のビニルアルキルポリアルコキシシランなどが一般的にはあげられるが、 a が3の反応性ケイ素基を導入す

る単量体としては、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等の γ -メタクリロキシプロピルトリアルコキシシラン； γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリエトキシシラン等の γ -アクリロキシプロピルトリアルコキシシラン；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のビニルアルキルトリアルコキシシランなどが挙げられる。

[0060] 次に有機重合体(A)の主鎖骨格が飽和炭化水素系重合体である場合について説明する。反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体は、芳香環以外の炭素-炭素不飽和結合を実質的に含有しない重合体であり、たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、水素添加ポリブタジエン、水素添加ポリイソプレンなどがあげられる。

[0061] また、これら反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体は単独あるいは2種以上併用することができる。

[0062] 本発明に用いる反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体の骨格をなす重合体は、(1)エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレンなどのような炭素数1-6のオレフィン系化合物を主モノマーとして重合させるか、(2)ブタジエン、イソプレンなどのようなジエン系化合物を単独重合させ、あるいは、上記オレフィン系化合物とを共重合させた後、水素添加するなどの方法により得ることができるが、イソブチレン系重合体や水添ポリブタジエン系重合体は、末端に官能基を導入しやすく、分子量を制御しやすく、また、末端官能基の数を多くすることができるので好ましい。

[0063] イソブチレン系重合体は、単量体単位のすべてがイソブチレン単位から形成されていてもよいし、イソブチレンと共重合可能な単量体単位をイソブチレン系重合体中の好ましくは50%以下(重量%、以下同じ)、さらに好ましくは30%以下、とくに好ましくは10%以下の範囲で含有してもよい。

[0064] このような単量体成分としては、たとえば、炭素数4-12のオレフィン、ビニルエーテル、芳香族ビニル化合物、ビニルシラン類、アリルシラン類などがあげられる。このような共重合体成分としては、たとえば1-ブテン、2-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ヘキセン、ビニルシクロヘキセン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエ

ーテル、スチレン、 α -メチルスチレン、ジメチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、 β -ピネン、インデン、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジメチルシラン、1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、トリビニルメチルシラン、テトラビニルシラン、アリルトリクロロシラン、アリルメチルジクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルジメチルメトキシシラン、アリルトリメチルシラン、ジアリルジクロロシラン、ジアリルジメトキシシラン、ジアリルジメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランなどがあげられる。

[0065] また、イソブチレンと共重合性を有する単量体として、ビニルシラン類やアリルシラン類を使用すると、ケイ素含有量が増加しシランカップリング剤として作用しうる基が多くなり、得られるプライマー組成物の接着性が向上する。

[0066] 水添ポリブタジエン系重合体や他の飽和炭化水素系重合体においても、上記イソブチレン系重合体のばあいと同様に、主成分となる単量体単位の他に他の単量体単位を含有させてもよい。

[0067] また、本発明に用いる反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体には、本発明の目的が達成される範囲で、ブタジエン、イソプレンなどのポリエン化合物のような重合後2重結合の残るような単量体単位を少量、好ましくは10重量%以下、さらには5重量%以下、とくには1重量%以下の範囲で含有させてもよい。

[0068] 飽和炭化水素系重合体、好ましくはイソブチレン系重合体または水添ポリブタジエン系重合体の数平均分子量は500〜50,000程度であるのが好ましく、とくに1,000〜20,000程度の液状ないし流動性を有するものが取扱いやすいなどの点から好ましい。

[0069] つぎに反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体の製法について説明する。

[0070] 反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体のうち、分子鎖末端に反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体は、イニファー法と呼ばれる重合法（イニファーと呼

ばれる開始剤と連鎖移動剤を兼用する特定の化合物を用いるカチオン重合法)で得られた末端官能型、好ましくは、全末端官能型イソブチレン系重合体を用いて製造することができる。例えば、この重合体の脱ハロゲン化水素反応や特開昭63-105005号公報に記載されているような重合体への不飽和基導入反応等により末端に不飽和基を有するポリイソブチレンを得た後、前述の反応性シリル基含有オキシアルキレン重合体やビニル系重合体の場合と同様にヒドロシラン化合物を白金触媒を用いてヒドロシリル化反応と呼ばれる付加反応をさせることにより反応性ケイ素基を重合体に導入する方法があげられる。ヒドロシラン化合物としては、前述の化合物が好適に使用できる。

[0071] このような製造法は、たとえば、特公平4-69659号、特公平7-108928号、特許公報第2512468号、特開昭64-22904号、特許公報第2539445号の各明細書などに記載されている。

[0072] また、分子鎖内部に反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体は、イソブチレンを主体とするモノマー中に反応性ケイ素基を有するビニルシラン類やアリルシラン類を添加し、共重合せしめることにより製造される。

[0073] さらに、分子鎖末端に反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体を製造する際の重合に際して、主成分であるイソブチレンモノマー以外に反応性ケイ素基を有するビニルシラン類やアリルシラン類などを共重合せしめたのち末端に反応性ケイ素基を導入することにより、末端および分子鎖内部に反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体が製造される。

[0074] 前記水添ポリブタジエン系重合体は、たとえば、まず、末端ヒドロキシ水添ポリブタジエン系重合体の水酸基を -ONa や -OK などのオキシメタル基にした後、一般式(2)、一般式(3)で示される有機ハロゲン化合物を反応させることにより、末端オレフィン基を有する水添ポリブタジエン系重合体(以下、末端オレフィン水添ポリブタジエン系重合体ともいう)が製造される。

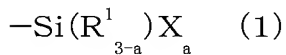
[0075] 末端ヒドロキシ水添ポリブタジエン系重合体の末端水酸基をオキシメタル基にする方法としては、 Na 、 K のごときアルカリ金属; NaH のごとき金属水素化物; NaOCH_3 のごとき金属アルコキシド; NaOH 、 KOH などのアルカリ水酸化物などと反応させる

方法があげられる。

- [0076] 前記方法では、出発原料として使用した末端ヒドロキシ水添ポリブタジエン系重合体とほぼ同じ分子量をもつ末端オレフィン水添ポリブタジエン系重合体を得られるが、より高分子量の重合体を得たい場合には、一般式(2)、一般式(3)の有機ハロゲン化合物を反応させる前に、塩化メチレン、ビス(クロロメチル)ベンゼン、ビス(クロロメチル)エーテルなどのごとき、1分子中にハロゲンを2個以上含む多価有機ハロゲン化合物と反応させれば分子量を増大させることができ、その後一般式(2)、一般式(3)で示される有機ハロゲン化合物と反応させれば、より高分子量でかつ末端にオレフィン基を有する水添ポリブタジエン系重合体をうることができる。
- [0077] 前記末端オレフィン水添ポリブタジエン系重合体への反応性ケイ素基の導入は、分子鎖末端に反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体の場合と同様にヒドロシラン化合物を白金系触媒を用いて付加反応をさせることにより製造される。
- [0078] 前記のように反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体が、芳香環でない不飽和結合を分子中に実質的に含有しない場合には、不飽和結合を有する有機系重合体やオキシアルキレン系重合体のような従来のゴム系重合体より形成される被膜とくらべて耐候性がよい。また、該重合体は炭化水素系重合体であるので湿気遮断性や耐水性がよく、ガラス、アルミなどの各種無機質基材に対して優れた接着性能を有するとともに、湿気遮断性の高い被膜を形成する。
- [0079] また(A)成分の主鎖骨格がオキシアルキレン系重合体の場合は、本発明の硬化性組成物およびそれを含む硬化物に優れた低温特性、可とう性、他成分との優れた相溶性等を付与することができる。
- [0080] また(A)成分の主鎖骨格がビニル系重合体、特に(メタ)アクリル系の場合は、そのモノマー種の調整により本発明の硬化性組成物およびそれを含む硬化物に優れた耐候性、可とう性、他成分との優れた相溶性等を付与することができる。
- [0081] これら(A)成分の主鎖骨格は、単一であっても良く、2種以上を組み合わせることで上記の特徴を併せ持つ硬化性組成物およびそれを含む硬化物を得ることが可能である。例えば、オキシアルキレン系重合体と(メタ)アクリル系重合体を組み合わせた場合には、オキシアルキレン系重合体の優れた低温特性、可とう性、他成分との優れ

た相溶性等に加え、(メタ)アクリル系重合体の優れた耐候性を付与することができる。

- [0082] 本発明における下記一般式(1)で表される反応性ケイ素基を一分子当たり平均0.5個〜1.5個含有する有機重合体(B)は、前記有機重合体(A)成分中の反応性シリル基と架橋構造を形成することにより、有機重合体(A)単独の硬化物の脆い機械的物性を改善する。また低分子量の有機重合体(B)を使用することで反応性の可塑剤あるいは希釈剤として機能を発現し、低粘度化することが可能である。。



(式中、 R^1 は、炭素数1〜20のアルキル基、炭素数6〜20のアリール基、炭素数7〜20のアラルキル基または $(\text{R}')_3\text{SiO}-$ で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^1 が2個以上存在する時、それらは同一であってもよく、異なってもよい。ここで R' は炭素数1〜20の1価の炭化水素基であり、3個の R' は同一であってもよく、異なってもよい。 X は水酸基または加水分解性基を示し、 X が2個以上存在するときは、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 a は1、2、または3を示す。)

反応性ケイ素基含有有機重合体(B)の反応性ケイ素基は特に限定されるものではなく、前述の一般式(1)で示される反応性ケイ素基有する有機重合体(A)における反応性ケイ素基と同様なものが問題なく使用できる。なかでも加水分解活性の高い点と加水分解性が穏やかで取り扱い易い点からアルコキシシリル基が好ましく、具体的にはジメチルモノメトキシシリル基、メチルジメトキシシリル基、トリメトキシシリル基、メチルジエトキシシリル基、エチルジエトキシシリル基、トリエトキシシリル基、メチルジイソプロペニルオキシシリル基およびトリイソプロペニルオキシシリル基からなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

- [0083] 一般式(1)で $a=2$ である場合は、有機重合体(A)単独の硬化物の脆さを改善する効果が高く、すなわち硬化物のモジュラスを適度に低下させ、良好な伸びを確保することができ、また、貯蔵安定性も確保しやすいため好ましい。具体的には、メチルジメトキシシリル基、メチルジエトキシシリル基、エチルジエトキシシリル基、メチルジイソプロペニルオキシシリル基からなる群から選択される少なくとも1種が挙げられ、なかでも加水分解活性の高い点からメチルジメトキシシリル基が好ましい。

- [0084] 一般式(1)で $a=3$ である場合は、元来有機重合体(A)が有する速硬化性を保持したまま、低粘度化および機械的物性のバランスを向上させられるため好ましい。具体的には、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリイソプロペニルオキシシリル基からなる群から選択される少なくとも1種が挙げられ、なかでも加水分解活性の高い点からメチルジメトキシシリル基が好ましい。
- [0085] 本発明の反応性ケイ素基を有する有機重合体(B)の主鎖骨格には特に限定はなく、例えばその主鎖骨格は一般に知られているオキシアルキレン系重合体、ビニル系重合体、飽和炭化水素系重合体、ポリエステル系重合体、ポリウレタン等の有機重合体を使用することができ、具体的には前述の有機重合体(A)での例示のものが好適に使用できる。
- [0086] その他、低分子量重合体で不飽和基を有する、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、その他炭素数20以上の α -オレフィン化合物、1, 5-ヘキサジエン、1, 9-デカジエン、1, 17-オクタデカジエン等に反応性ケイ素基を導入した有機重合体(B)も好適に使用できる。このような低分子量重合体、特に炭素数20以下の飽和炭化水素系重合体に反応性ケイ素基を導入した有機重合体(B)を使用した場合には、相溶性も良好であり、少量の使用で有機重合体(A)の低粘度化が可能である。
- [0087] 中でも、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセンなどの一方の末端に不飽和基を有するものが、原料の入手性、反応性の点より好ましい。
- [0088] 中でも室温で液状で低温特性が良好で、粘度が低く、かつ良好な相溶性を有することから、オキシアルキレン系重合体であることが好ましい。
- [0089] 反応性ケイ素基を本発明の有機重合体(B)に導入する方法としては、前記有機重合体(A)への導入方法と同様の方法I)、II)、III)が適用でき、例えば一般式(1)で表される反応性ケイ素基および有機重合体中の反応性基と反応可能な官能基を有する反応性ケイ素基含有化合物を、該有機重合体1モルに対し0.5モル以上1.5モル以下反応させることで導入することができる。
- [0090] 具体的にI)の方法では、両末端にアリル基を有する有機重合体に対し、ヒドロシラ

ン化合物を0.5当量から1.5当量反応させる方法、II)の方法では両末端が水酸基の有機重合体に対し、イソシアネートシラン化合物を0.5当量から1.5当量反応させる方法が挙げられる。ただし、前記有機重合体(A)への導入方法と同様、I)の方法が、残留原料の除去性および反応性の点で好ましい。また、ウレタン結合やウレア結合のような耐熱性の低下が懸念される構造を有しない点からもI)の方法が好ましい。

[0091] 有機重合体(B)における反応性ケイ素基の導入率は、一分子当たり0.5モル未満では有機重合体(A)との反応性が十分でなく、良好な硬化物物性が得られない。また1.5モルより多い場合は、有機重合体(A)と混合した場合の硬化物物性が脆くなる。反応性ケイ素基の導入率は、より好ましくは1.4以下、さらに好ましくは1.2以下である。

[0092] 上記方法で反応性ケイ素基を導入した場合、確率的に一分子中に反応性ケイ素基が平均して複数個導入されたもの、1個導入されたもの、全く導入されなかったものが同時に生成する。一分子中に反応性ケイ素基が平均して複数個導入されたものには、本発明の硬化物の脆さを改善する効果は少なく、有機重合体(A)単独の硬化物の機械的物性においてモジュラスを維持あるいは向上させる。1個導入されたものあるいは全く導入されていないものは本発明の硬化物に柔軟性を付与でき、有機重合体(A)単独の硬化物の機械的物性においてモジュラスを低下させる。しかし、全く反応性ケイ素基が導入されていないものは、反応性がなく、本発明の硬化性組成物を用いた硬化物から経時的に流出し、シーリング材、接着剤の用途ではブリード、塗膜汚染等の問題を引き起こす可能性がある。

[0093] そこで有機重合体(B)は、実質的に1個の一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有するものが好ましく、すなわち重合体の反応基1個と、一般式(1)で表される反応性ケイ素基含有化合物1個とを選択的に反応させることにより得られることが好ましい。それらの方法としては、例えば前述の反応性シリル基の導入方法I)、II)、III)において、該前駆重合体中に反応性ケイ素基含有化合物と反応可能な反応性基を1個のみ有するものを使用することにより、選択的に一つの反応性ケイ素基を有する有機重合体(B)を得ることができる。

[0094] 前記反応性基が1個の前駆重合体の重合は、例えばメタノール、エタノール、プロ

パノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノールなどの1価の1級、2級、3級アルコール、あるいはアリルアルコール、メタリルアルコール、プロペニルアルコールなどの1価の不飽和基含有アルコール類を開始剤としてオキシアルキレン系重合体とし、片方の末端のみに水酸基を有する重合体を重合したもの、更にその水酸基を前述のように不飽和基に変換したもの、また1価の有機ハロゲン化物等を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合により得られた末端を水酸基や不飽和基に変換したもの等が挙げられる。

- [0095] また、別々の末端に不飽和基および水酸基をそれぞれ有する重合体においても、例えばイソシアネートシランであれば水酸基へ、ヒドロシラン化合物ではわずかな水酸基への導入もあるもののほぼ定量的に不飽和基へ、それぞれ反応性ケイ素基を導入することが可能である。
- [0096] その他、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、その他炭素数20以上の α -オレフィン化合物も片方の末端に不飽和基を有する重合体として好適に使用できる。
- [0097] (B)成分の分子量には制限はないが、好ましくは8,000以下、さらに好ましくは5,000以下が(A)成分へ混合した後の作業性等の点から好ましい。分子量が8,000以上の場合、有機重合体(A)の低粘度化への効果が少なくなる。
- [0098] また、有機重合体(B)の分子量は、有機重合体(A)の分子量よりも1000以上、好ましくは3000以上小さい方が、低粘度化の効果が大きい。
- [0099] 本発明の反応性ケイ素基含有有機重合体(B)の使用量については特に限定はないが、反応性ケイ素基を有する有機重合体(A)100重量部に対し、0.1重量部から200重量部の範囲で使用する事が好ましく、1重量部から100重量部の範囲がより好ましい。使用量が0.1重量部より少ない場合は、本発明の効果が得られない場合があり、200重量部より多い場合は有機重合体(A)が有する良好な復元性、耐久性、耐クリープ性を損なうことがある。
- [0100] 有機重合体(B)は有機重合体と反応性を有し、架橋構造を形成することが可能なため、低分子量の有機重合体(B)を使用した場合は、従来の可塑剤を多く使用する

場合に比べシーリング材の可塑剤汚染性を改善する効果が期待できる。また、硬化物表面のタックを低減し、表面に埃や塵が付着しにくい効果が期待できる。

- [0101] 本発明では、有機重合体(A)および有機重合体(B)の反応性ケイ素基と反応しうる反応性ケイ素基を有するビニル系重合体(C)を併用することができ、それにより良好な耐候性や粘着性、接着性を更に付与することが可能となる。
- [0102] ビニル系重合体(C)の反応性ケイ素基は、前述の一般式(1)で表せるものが好適に使用でき、具体的には前述の有機重合体(A)および有機重合体(B)で挙げたものが同様に使用できる。
- [0103] ビニル系重合体(C)の主鎖骨格の重合方法は、前述のビニル系重合体の重合方法、例えば制御ラジカル重合、フリーラジカル重合などが同様に適用できる。
- [0104] ビニル系重合体(C)は、数平均分子量で500〜100,000のものが取り扱いの容易さの点から好ましい。さらに1,000〜30,000のもの、2,000〜20,000のものが硬化物の伸び物性が改善されかつ耐候性、作業性が良好であることからより好ましい。ビニル系重合体(C)の数平均分子量はGPCによるポリスチレン換算分子量として測定する。
- [0105] ビニル系重合体(C)の1分子当りの反応性ケイ素基の個数は1.1〜5個が好ましい。
- [0106] ビニル系重合体(C)の使用量については特に限定はないが、反応性ケイ素基を有する有機重合体(A)+(B)100重量部に対し、0.1重量部から200重量部の範囲で使用するが好ましく、1重量部から100重量部の範囲がより好ましい。使用量が0.1重量部より少ない場合は、耐候性や粘着性、接着性の効果が得られない場合があり、200重量部より多い場合は作業性、埃付着性等を損なうことがある。
- [0107] 本発明の組成物では、公知の種々の硬化触媒、充填剤、各種添加剤を含むことができる。さらに必要ならば可塑剤等を含むことができる。
- [0108] 硬化触媒には、従来公知のものを広く使用することができる。その具体例としては、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート、チタンテトラアセチルアセトナートなどのチタン化合物；ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエート、ジブチルスズフタレート、ジブチルスズジオクテート、ジブチルスズジエチルヘキサノレート、ジブ

チルスズジメチルマレエート、ジブチルスズジエチルマレエート、ジブチルスズジブチルマレエート、ジブチルスズジオクチルマレエート、ジブチルスズジトリデシルマレエート、ジブチルスズジベンジルマレエート、ジブチルスズジアセテート、ジオクチルスズジエチルマレエート、ジオクチルスズジオクチルマレエート、ジブチルスズジメトキシライド、ジブチルスズジノニルフェノキサイド、ジブチルスズオキシライド、ジブチルスズジアセチルアセトナート、ジブチルスズジエチルアセトアセトナート、ジブチルスズオキシライドとフタル酸エステルとの反応物等の4価のスズ化合物；オクチル酸スズ、ナフテン酸スズ、ステアリン酸スズ、パーサチック酸スズなどの2価のスズ化合物；アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテートなどの有機アルミニウム化合物類；ジルコニウムテトラアセチルアセトナートなどのジルコニウム化合物類；オクチル酸鉛；ブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7 (DBU)などのアミン系化合物、あるいはこれらアミン系化合物のカルボン酸などとの塩；過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物； γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシランなどのアミノ基を有するシランカップリング剤；などのシラノール縮合触媒、さらには他の酸性触媒、塩基性触媒などの公知のシラノール縮合触媒等が挙げられる。これらの触媒は単独で使用してもよく、2種類以上併用してもよい。

- [0109] これらの硬化触媒の使用量は、反応性ケイ素基を有する有機重合体(A)と反応性ケイ素基含有有機重合体(B)の合計量100重量部に対して、0.1〜20重量部程度が好ましい。硬化触媒の使用量が少なすぎると、硬化速度が遅くなり、また硬化反応が十分に進行しにくくなるので、好ましくない。一方、硬化触媒の使用量が多すぎると、硬化時に局部的な発熱や発泡が生じ、良好な硬化物が得られにくくなるので、好ま

しくない。

[0110] 本発明の硬化性組成物においては、縮合触媒の活性をより高めるために、一般式 $R^1_{4-a}Si(OR^1)_a$ (式中、 R^1 、 a は前記に同じ。)で示されるケイ素化合物を添加しても構わない。前記ケイ素化合物としては、限定はされないが、フェニルトリメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルジメチルメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン等の一般式中のSi原子に直結する R^2 の少なくとも1個が、炭素数6〜20のアリール基であるものが、組成物の硬化反応を加速する効果が大きいために好ましい。特に、ジフェニルジメトキシシランやジフェニルジエトキシシランは、低コストであり、入手が容易であるために特に好ましい。このケイ素化合物の配合量は反応性ケイ素基を有する有機重合体(A)と反応性ケイ素基含有有機重合体(B)の合計量100重量部に対して0.01〜20重量部程度が好ましく、0.1〜10重量部が更に好ましい。ケイ素化合物の配合量がこの範囲を下回ると硬化反応を加速する効果が小さくなる場合がある。一方、ケイ素化合物の配合量がこの範囲を上回ると、硬化物の硬度や引張強度が低下することがある。

[0111] 本発明の組成物には、シランカップリング剤、シランカップリング剤の反応物、またはシランカップリング剤以外の化合物を接着性付与剤として添加することができる。シランカップリング剤の具体例としては、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン等のイソシアネート基含有シラン類； γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、N-フェニルー γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジルルー γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジルルー γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノ基含有シラン類； γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカ

プトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等のエポキシ基含有シラン類； β -カルボキシエチルトリエトキシシラン、 β -カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、N- β -(カルボキシメチル)アミノエチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のカルボキシシラン類；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルトリエトキシシラン等のビニル型不飽和基含有シラン類； γ -クロロプロピルトリメトキシシラン等のハロゲン含有シラン類；トリス(トリメトキシシリル)イソシアヌレート等のイソシアヌレートシラン類等を挙げることができる。また、これらを変性した誘導体である、アミノ変性シリルポリマー、シリル化アミノポリマー、不飽和アミノシラン錯体、フェニルアミノ長鎖アルキルシラン、アミノシリル化シリコーン、シリル化ポリエステル等もシランカップリング剤として用いることができる。本発明に用いるシランカップリング剤は、通常、反応性ケイ素基を有する有機重合体(A)と反応性ケイ素基含有有機重合体(B)の合計量100重量部に対して、0.1〜20重量部の範囲で使用される。特に、0.5〜10重量部の範囲で使用するのが好ましい。

- [0112] 本発明の硬化性組成物に添加されるシランカップリング剤の効果は、各種被着体、すなわち、ガラス、アルミニウム、ステンレス、亜鉛、銅、モルタルなどの無機基材や、塩ビ、アクリル、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネートなどの有機基材に用いた場合、ノンプライマー条件またはプライマー処理条件下で、著しい接着性改善効果を示す。ノンプライマー条件下で使用した場合には、各種被着体に対する接着性を改善する効果が特に顕著である。シランカップリング剤以外の具体例としては、特に限定されないが、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、硫黄、アルキルチタネート類、芳香族ポリイソシアネート等が挙げられる。上記接着性付与剤は1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用しても良い。これら接着性付与剤は添加することにより被着体に対する接着性を改善することができる。

- [0113] 本発明の組成物は、種々の充填剤を配合することができる。充填剤としては、フュームシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、熔融シリカ、ドロマイト、無水ケイ酸、含水ケイ酸、およびカーボンブラックの如き補強性充填剤；重質炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、アルミニウム微粉末、フリント粉末、酸化亜鉛、活性亜鉛華、シラスバルーン、ガラスマイクロバルーン、フェノール樹脂や塩化ビニリデン樹脂の有機マイクロバルーンやPVC粉末やPMMA粉末などの樹脂粉末、の如き充填剤；石綿、ガラス繊維およびフィラメントの如き繊維状充填剤等が挙げられる。充填剤を使用する場合、その使用量は反応性ケイ素基を有する有機重合体(A)と反応性ケイ素基含有有機重合体(B)の合計量100重量部に対して1〜300重量部、好ましくは10〜200重量部である。
- [0114] これら充填剤の使用により強度の高い硬化物を得たい場合には、主にフュームシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、熔融シリカ、ドロマイト、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、焼成クレー、クレー、および活性亜鉛華などから選ばれる充填剤が好ましく、反応性ケイ素基を有する有機重合体(A)と反応性ケイ素基含有有機重合体(B)の合計100重量部に対し、1〜200重量部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。また、低強度で破断伸びが大である硬化物を得たい場合には、主に酸化チタン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛、およびシラスバルーンなどから選ばれる充填剤を反応性ケイ素基を有する有機重合体(A)と反応性ケイ素基含有有機重合体(B)の合計100重量部に対して5〜200重量部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。なお、一般的に炭酸カルシウムは、比表面積の値が大きいほど硬化物の破断強度、破断伸び、接着性の改善効果は大きくなる。もちろんこれら充填剤は1種類のみで使用してもよいし、2種類以上混合使用してもよい。脂肪酸表面処理膠質炭酸カルシウムと表面処理がされていない重質炭酸カルシウムなど粒径が 1μ 以上の炭酸カルシウムを併用して用いることができる。
- [0115] 組成物の作業性(キレなど)向上や硬化物表面を艶消し状にするために、有機バルーン、無機バルーンの添加が好ましい。これらの充填剤は表面処理することもでき、1

種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用することもできる。作業性(キレなど)向上には、バルーンの粒径は0.1mm以下が好ましい。硬化物表面を艶消し状にするためには、5〜300 μm が好ましい。

[0116] 本発明の組成物は、サイジングボード、特に窯業系サイジングボードなど住宅の外壁の目地に好適に用いられるが、外壁の意匠とシーリング材の意匠が調和することが望ましい。特に、外壁としてスパッタ塗装、着色骨材などの混入により高級感のある外壁が用いられるようになっている。本発明の組成物が直径が0.1mm以上、好ましくは0.1〜5.0mm程度の鱗片状または粒状の物質が配合されていると、硬化物はこのような高級感のある外壁と調和し、耐候性がすぐれるためこの硬化物の外観は長期にわたって持続するすぐれた組成物となる。粒状の物質を用いると砂まき調あるいは砂岩調のざらつき感がある表面となり、鱗片状物質を用いると鱗片状に起因する凹凸状の表面となる。

[0117] 本発明の組成物がシーリング材硬化物粒子を含むと硬化物は表面に凹凸を形成し意匠性を向上させることができる。シーリング材硬化物粒子の好ましい直径、配合量、材料などは特開2001-115142号公報に記載されているように次の通りである。直径は0.1mm〜1mm、さらには0.2〜0.5mm程度が好ましい。配合量は硬化性組成物中に5〜100重量%、さらには20〜50重量%が好ましい。材料は、ウレタン樹脂、シリコーン、変成シリコーン、多硫化ゴム等を挙げることができシーリング材に用いられるものであれば限定されないが、変成シリコーン系のシーリング材が好ましい。

[0118] 本発明の組成物は、必要に応じて可塑剤成分を添加することができるが、必ずしも必要とするものではない。可塑剤としては特に限定されないが、目的により、例えば、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類;ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート、ジブチルセバケート、コハク酸イソデシル等の非芳香族二塩基酸エステル類;オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチル等の脂肪族エステル類;トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル類;トリメリット酸エステル類;塩素化パラフィン類;アルキルジフェニル、部分水添ターフェニル、等の炭化水素系油;プロセスオイル類;エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポ

キシ可塑剤類;ポリエステル系可塑剤類等;アクリル酸エステルやアクリルアミドなどのアクリル系単量体の重合体などのアクリル成分を有する可塑剤;ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシプロピレントリオール、その末端アルキルエーテル誘導体等のポリエーテル系重合体、を単独、または2種以上混合して使用することができる。

[0119] これらの中では、アクリル系単量体の重合体、ポリエーテル系重合体が好ましい。アクリル系単量体の重合体、ポリエーテル系重合体の分子量は3000以上が使用されるが、5000以上が好ましく、10000以上が更に好ましい。なおこれら可塑剤は、重合体製造時に配合することも可能である。

[0120] 本発明の硬化性組成物には、必要に応じて生成する硬化物の引張特性を調整する物性調整剤を添加しても良い。物性調整剤としては特に限定されないが、例えば、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン類;ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシラン等のアルキルイソプロペノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等の官能基を有するアルコキシシラン類;シリコンワニス類;ポリシロキサン類等が挙げられる。前記物性調整剤を用いることにより、本発明の組成物を硬化させた時の硬度を上げたり、逆に硬度を下げ、破断伸びを出したりし得る。上記物性調整剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

[0121] 物性調整剤は反応性ケイ素基を有する有機重合体(A)と反応性ケイ素基含有有機重合体(B)の合計量100重量部に対して、0.1〜20重量部、好ましくは0.5〜10重量部の範囲で使用される。

[0122] 本発明の硬化性組成物には、必要に応じて垂れを防止し、作業性を良くするためにチクソ性付与剤(垂れ防止剤)を添加しても良い。また、垂れ防止剤としては特に限定されないが、例えば、ポリアミドワックス類;水添ヒマシ油誘導体類;ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸バリウム等の金属石鹸類等が挙

げられる。これらチクソ性付与剤(垂れ防止剤)は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。チクソ性付与剤は反応性ケイ素基を有する有機重合体(A)と反応性ケイ素基含有有機重合体(B)の合計量100重量部に対して、0.1〜20重量部の範囲で使用される。

[0123] 本発明の組成物においては1分子中にエポキシ基を含有する化合物を使用できる。エポキシ基を有する化合物を使用すると硬化物の還元性を高めることができる。エポキシ基を有する化合物としてはエポキシ化不飽和油脂類、エポキシ化不飽和脂肪酸エステル類、脂環族エポキシ化合物類、エピクロルヒドリン誘導体に示す化合物及びそれらの混合物等が例示できる。具体的には、エポキシ化大豆油、エポキシ化あまに油、ジ(2-エチルヘキシル)4,5-エポキシシクロヘキサノ-1,2-ジカーボキシレート(E-PS)、エポキシオクチルスチアレート、エポキシブチルスチアレート等があげられる。これらのなかではE-PSが特に好ましい。硬化物の還元性を高める目的には分子中にエポキシ基を1個有する化合物を用いるのが好ましい。エポキシ化合物は反応性ケイ素基を有する有機重合体(A)と反応性ケイ素基含有有機重合体(B)の合計量100重量部に対して0.5〜50重量部の範囲で使用するのがよい。

[0124] 本発明の組成物には光硬化性物質を使用できる。光硬化性物質を使用すると硬化物表面に光硬化性物質の皮膜が形成され、硬化物のべたつきや硬化物の耐候性を改善できる。光硬化性物質とは、光の作用によってかなり短時間に分子構造が化学変化をおこし硬化などの物性的変化を生ずるものである。この種の化合物には有機単量体、オリゴマー、樹脂或いはそれらを含む組成物等多くのものが知られており、市販の任意のものを採用し得る。代表的なものとしては、不飽和アクリル系化合物、ポリケイ皮酸ビニル類あるいはアジド化樹脂等が使用できる。不飽和アクリル系化合物としては、アクリル系又はメタクリル系不飽和基を1ないし数個有するモノマー、オリゴマー或いはそれ等の混合物であって、プロピレン(又はブチレン、エチレン)グリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)ジメタクリレート等の単量体又は分子量10,000以下のオリゴエステルが例示される。具体的には、例えば特殊アクリレート(2官能)のアロニックスM-210, アロニックスM-215, アロニックスM-220, アロニックスM-233, アロニックスM-240, アロニックスM-245; (3官能)の

アロニックスM-305, アロニックスM-309, アロニックスM-310, アロニックスM-315, アロニックスM-320, アロニックスM-325, 及び(多官能)のアロニックスM-400などが例示できるが、特にアクリル官能基を含有する化合物が好ましく、また1分子中に平均して3個以上の同官能基を含有する化合物が好ましい。(以上アロニックスはいずれも東亜合成化学工業株式会社の製品である。)

ポリケイ皮酸ビニル類としては、シンナモイル基を感光基とする感光性樹脂でありポリビニルアルコールをケイ皮酸でエステル化したものの他、多くのポリケイ皮酸ビニル誘導体が例示される。アジド化樹脂は、アジド基を感光基とする感光性樹脂として知られており、通常はジアジド化合物を感光剤として加えたゴム感光液の他、「感光性樹脂」(昭和47年3月17日出版、印刷学会出版部発行、第93頁一、第106頁一、第117頁一)に詳細な例示があり、これらを単独又は混合し、必要に応じて増感剤を加えて使用することができる。なお、ケトン類、ニトロ化合物などの増感剤やアミン類などの促進剤を添加すると、効果が高められる場合がある。

[0125] 光硬化性物質の使用量は、反応性ケイ素基を有する有機重合体(A)と反応性ケイ素基含有有機重合体(B)の合計量100重量部に対して0.01〜20重量部が好ましく、さらには0.5〜10重量部範囲が好ましい。0.01重量部以下では耐候性を高める効果が小さく、20重量部以上では硬化物が硬くなりすぎて、ヒビ割れを生じるため好ましくない。

[0126] 本発明の組成物には酸素硬化性物質を使用することができる。酸素硬化性物質には空気中の酸素と反応し得る不飽和化合物を例示でき、空気中の酸素と反応して硬化物の表面付近に硬化皮膜を形成し表面のべたつきや硬化物表面へのゴミやホコリの付着を防止するなどの作用をする。酸素硬化性物質の具体例には、キリ油、アマニ油などで代表される乾性油や、該化合物を変性してえられる各種アルキッド樹脂；乾性油により変性されたアクリル系重合体、エポキシ系樹脂、シリコン樹脂；ブタジエン、クロロプレン、イソプレン、1,3-ペンタジエンなどのジエン系化合物を重合または共重合させてえられる1,2-ポリブタジエン、1,4-ポリブタジエン、C5〜C8ジエンの重合体などの液状重合体や、これらジエン系化合物と共重合性を有するアクリロニトリル、スチレンなどの単量体とをジエン系化合物が主体となるように共重合させてえら

れるNBR、SBRなどの液状共重合体や、さらにはそれらの各種変性物(マレイン化変性物、ボイル油変性物など)などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。これらのうちではキリ油や液状ジエン系重合体がとくに好ましい。又、酸化硬化反応を促進する触媒や金属ドライヤーを併用すると効果が高められる場合がある。これらの触媒や金属ドライヤーとしては、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ジルコニウム、オクチル酸コバルト、オクチル酸ジルコニウム等の金属塩や、アミン化合物等が例示される。酸素硬化性物質の使用量は、反応性ケイ素基を有する有機重合体(A)と反応性ケイ素基含有有機重合体(B)の合計量100重量部に対して0.1〜20重量部の範囲で使用するのがよく、さらに好ましくは1〜10重量部である。前記使用量が0.1重量部未満になると汚染性の改善が充分でなくなり、20重量部をこえると硬化物の引張り特性などが損なわれる傾向が生ずる。特開平3-160053号公報に記載されているように酸素硬化性物質は光硬化性物質と併用して使用するのがよい。

[0127] 本発明の組成物には酸化防止剤(老化防止剤)を使用することができる。酸化防止剤を使用すると硬化物の耐候性を高めることができる。酸化防止剤としてはヒンダードフェノール系、モノフェノール系、ビスフェノール系、ポリフェノール系が例示できるが、特にヒンダードフェノール系が好ましい。同様に、ヒンダードアミン系光安定剤を使用することもできる。酸化防止剤の具体例は特開平4-283259号公報や特開平9-194731号公報にも記載されている。酸化防止剤の使用量は、反応性ケイ素基を有する有機重合体(A)と反応性ケイ素基含有有機重合体(B)の合計量100重量部に対して0.1〜10重量部の範囲で使用するのがよく、さらに好ましくは0.2〜5重量部である。

[0128] 本発明の組成物には光安定剤を使用することができる。光安定剤を使用すると硬化物の光酸化劣化を防止できる。光安定剤としてベンゾトリアゾール系、ヒンダードアミン系、ベンゾエート系化合物等が例示できるが、特にヒンダードアミン系が好ましい。光安定剤の使用量は、反応性ケイ素基を有する有機重合体(A)と反応性ケイ素基含有有機重合体(B)の合計量100重量部に対して0.1〜10重量部の範囲で使用するのがよく、さらに好ましくは0.2〜5重量部である。光安定剤の具体例は特開平9

—194731号公報にも記載されている。

[0129] 本発明の組成物に光硬化性物質を併用する場合、特に不飽和アクリル系化合物を用いる場合、特開平5-70531号公報に記載されているようにヒンダードアミン系光安定剤として3級アミン含有ヒンダードアミン系光安定剤を用いるのが組成物の保存安定性改良のために好ましい。

[0130] 本発明の組成物には紫外線吸収剤を使用することができる。紫外線吸収剤を使用すると硬化物の表面耐候性を高めることができる。紫外線吸収剤としてはベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリチレート系、置換トリル系及び金属キレート系化合物等が例示できるが、特にベンゾトリアゾール系が好ましい。紫外線吸収剤の使用量は、反応性ケイ素基を有する有機重合体(A)と反応性ケイ素基含有有機重合体(B)の合計量100重量部に対して0.1〜10重量部の範囲で使用するのがよく、さらに好ましくは0.2〜5重量部である。フェノール系やヒンダードフェノール系酸化防止剤とヒンダードアミン系光安定剤とベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を併用して使用するのが好ましい。

[0131] 本発明の組成物には、エポキシ樹脂を添加し、弾性接着剤などとして用いることもできる。エポキシ樹脂としては、エピクロルヒドリンービスフェノールA型エポキシ樹脂、エピクロルヒドリンービスフェノールF型エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールAのグリシジルエーテルなどの難燃型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、p-オキシ安息香酸グリシジルエーテルエステル型エポキシ樹脂、m-アミノフェノール系エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン系エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、各種脂環式エポキシ樹脂、N, N-ジグリシジルアニリン、N, N-ジグリシジル-*o*-トルイジン、トリグリシジルイソシアヌレート、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンなどのごとき多価アルコールのグリシジルエーテル、ヒダントイン型エポキシ樹脂、石油樹脂などのごとき不飽和重合体のエポキシ化物などが例示されるが、これらに限定されるものではなく、一般に使用されているエポキシ樹脂が使用されうる。エポキシ基を少なくとも分子中に2個含有するものが、硬化に際し反応性が高く、また硬化物が3次元網目をつくりやすいなどの

点から好ましい。さらに好ましいものとしてはビスフェノールA型エポキシ樹脂類またはノボラック型エポキシ樹脂などがあげられる。これらのエポキシ樹脂と反応性ケイ素基を有する有機重合体(A)と反応性ケイ素基含有有機重合体(B)の合計量の使用割合は、重量比で $((A) + (B)) / \text{エポキシ樹脂} = 100 / 1 \sim 1 / 100$ の範囲である。 $((A) + (B)) / \text{エポキシ樹脂}$ の割合が $1 / 100$ 未満になると、エポキシ樹脂硬化物の $((A) + (B))$ 成分による衝撃強度や強靱性の改良効果がえられがたくなり、 $((A) + (B)) / \text{エポキシ樹脂}$ の割合が $100 / 1$ をこえると、 $((A) + (B))$ 成分硬化物のエポキシ樹脂による強度向上が不十分となる。好ましい使用割合は、硬化性樹脂組成物の用途などにより異なるため一概には決められないが、たとえばエポキシ樹脂硬化物の耐衝撃性、可撓性、強靱性、剥離強度などを改善する場合には、エポキシ樹脂100重量部に対して成分(A)成分+(B)成分を1〜100重量部、さらに好ましくは5〜100重量部使用するのがよい。一方、(A)成分+(B)成分の硬化物の強度を改善する場合には、(A)成分+(B)成分100重量部に対してエポキシ樹脂を1〜200重量部、さらに好ましくは5〜100重量部使用するのがよい。

[0132] エポキシ樹脂を用いる場合、エポキシ樹脂を硬化させる硬化剤を併用できる。使用し得るエポキシ樹脂硬化剤としては、特に制限はなく、一般に使用されているエポキシ樹脂硬化剤を使用できる。具体的には、例えば、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペリジン、m-キシリレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、アミン末端ポリエーテル等の一級、二級アミン類；2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、トリプロピルアミンのような三級アミン類、及び、これら三級アミン類の塩類；ポリアミド樹脂類；イミダゾール類；ジシアンジアミド類；三弗化硼素錯化合物類、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ドデシニル無水琥珀酸、無水ピロメリット酸、無水クロレン酸等のような無水カルボン酸類；アルコール類；フェノール類；カルボン酸類；アルミニウム又はジルコニウムのジケトン錯化合物等の化合物を例示することができるが、これらに限定されるものではない。また、硬化剤も単独でも2種以上併用してもよい。

[0133] エポキシ樹脂の硬化剤を使用する場合、その使用量はエポキシ樹脂100重量部に

対し、0.1～300重量部の範囲である。

[0134] エポキシ樹脂の硬化剤としてケチミンを用いることができる。ケチミンは、水分のない状態では安定に存在し、水分によって一級アミンとケトンに分解され、生じた一級アミンがエポキシ樹脂の室温硬化性の硬化剤となる。ケチミンを用いると1液型の組成物を得ることができる。このようなケチミンとしては、アミン化合物とカルボニル化合物との縮合反応により得ることができる。

[0135] ケチミンの合成には公知のアミン化合物、カルボニル化合物を用いればよいが、たとえばアミン化合物としてはエチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、1,3-ジアミノブタン、2,3-ジアミノブタン、ペンタメチレンジアミン、2,4-ジアミノペンタン、ヘキサメチレンジアミン、p-フェニレンジアミン、p,p'-ビフェニレンジアミンなどのジアミン;1,2,3-トリアミノプロパン、トリアミノベンゼン、トリス(2-アミノエチル)アミン、テトラ(アミノメチル)メタンなどの多価アミン;ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミンなどのポリアルキレンポリアミン;ポリオキシアルキレン系ポリアミン; γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシランなどのアミノシラン;などが使用される。また、カルボニル化合物としてはアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、n-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ジエチルアセトアルデヒド、グリオキサール、ベンズアルデヒド等のアルデヒド類;シクロペンタノン、トリメチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、トリメチルシクロヘキサノン等の環状ケトン類;アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソプロピルケトン、ジブチルケトン、ジイソブチルケトン等の脂肪族ケトン類;アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸メチルエチル、ジベンゾイルメタン等の β -ジカルボニル化合物;などが使用できる。

[0136] ケチミン中にイミノ基が存在する場合には、イミノ基をスチレンオキシド;ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテルなどのグリシジルエーテル;グリシジルエステルなどと反応させてもよい。これらのケチミンは、単独で用いてもよく、二種類以

上を併用して用いてもよく、エポキシ樹脂100重量部に対し、1〜100重量部使用され、その使用量はエポキシ樹脂およびケチミンの種類によって異なる。

[0137] 本発明の硬化性組成物には、硬化性組成物又は硬化物の諸物性の調整を目的として、必要に応じて各種添加剤を添加してもよい。このような添加物の例としては、たとえば、難燃剤、硬化性調整剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、リン系過酸化物分解剤、滑剤、顔料、発泡剤、溶剤、防かび剤などがあげられる。これらの各種添加剤は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。本明細書にあげた添加物の具体例以外の具体例は、たとえば、特公平4-69659号、特公平7-108928号、特開昭63-254149号、特開昭64-22904号、特開2001-72854号の各公報などに記載されている。

[0138] 本発明の硬化性組成物は、すべての配合成分を予め配合密封保存し、施工後空气中の湿気により硬化する1成分型として調製することも可能であり、硬化剤として別途硬化触媒、充填材、可塑剤、水等の成分を配合しておき、該配合材と重合体組成物を使用前に混合する2成分型として調製することもできる。

[0139] 前記硬化性組成物が1成分型の場合、すべての配合成分が予め配合されるため、水分を含有する配合成分は予め脱水乾燥してから使用するか、また配合混練中に減圧などにより脱水するのが好ましい。前記硬化性組成物が2成分型の場合、反応性ケイ素基を有する重合体を含有する主剤に硬化触媒を配合する必要がないので配合剤中には若干の水分が含有されていてもゲル化の心配は少ないが、長期間の貯蔵安定性を必要とする場合には脱水乾燥するのが好ましい。脱水、乾燥方法としては粉状などの固状物の場合は加熱乾燥法、液状物の場合は減圧脱水法または合成ゼオライト、活性アルミナ、シリカゲルなどを使用した脱水法が好適である。また、イソシアネート化合物を少量配合してイソシアネート基と水とを反応させて脱水してもよい。かかる脱水乾燥法に加えてメタノール、エタノールなどの低級アルコール； n -プロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどのアルコキシシラン化合物を添加することにより、さらに貯蔵安定性は向上する。

- [0140] 脱水剤、特にビニルトリメトキシシランなどの水と反応し得るケイ素化合物の使用量は反応性ケイ素基を有する有機重合体(A) + 反応性ケイ素基含有有機重合体(B)の合計量100重量部に対して、0.1〜20重量部、好ましくは0.5〜10重量部の範囲が好ましい。
- [0141] 本発明の硬化性組成物は弾性シーラントや接着剤として特に有用であり、建造物、船舶、自動車、道路などの密封剤、接着剤として使用しうる。特に表面に塗料を塗布した場合の塗料非汚染性や目地周辺の非汚染性を要求され建築用シーラントに有用である。とりわけ、サイジングボード目地用シーラントや石材目地用シーラントとして特に有用である。更に、単独あるいはプライマーの助けをかりてガラス、磁器、木材、金属、樹脂成形物などの如き広範囲の基質に密着しうるので、種々のタイプの接着組成物としても使用可能である。接着剤として通常の接着剤の他、コンタクト接着剤用原料としても使用できる。更に、食品包装材料、注型ゴム材料、型取り用材料、塗料としても有用である。

実施例

- [0142] 以下に本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、水酸基含有オキシアルキレン重合体の場合、数平均分子量を以下のように求める。末端構造を水酸基と不飽和基であると仮定し、水酸基量をJIS K1557に準拠した方法で、不飽和基量をJISK0070に準拠した方法により求め、イニシエータの末端数を考慮して求めた分子量を数平均分子量と定義する。分子量分布(Mw/Mn)はGPC(ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー)分析装置により溶媒としてテトラヒドロフランを用いて求めた。
- [0143] 粘度はB型粘度計を用いて23℃で測定した。
- [0144] 末端がアリル基であるポリオキシプロピレンへのヒドロシラン化合物導入の際、反応の進行は、¹H-NMRにより末端アリル基のピーク(4.97ppm: =CH₂, 5.79ppm: -CH=C)の減少、消滅および滴下したヒドロシラン化合物のヒドロシリル基(Si-H)のピーク(4.6ppm付近)の減少により確認した。
- [0145] (合成例1) 反応性ケイ素基含有ポリオキシプロピレン(A1)の合成
攪拌機付耐圧ガラス製反応容器に、主鎖骨格が複合金属シアン化物錯体触媒を

用いて得られたものであり、末端がアリル基である数平均分子量10,000、 M_w/M_n 1.15の直鎖状ポリプロピレンオキシド500g、ヘキサン10gを加えて90℃で共沸脱水を行った。ヘキサンを減圧下留去した後、窒素置換し、これに対して塩化白金酸触媒20 μ l(白金換算で5重量%のイソプロパノール溶液)を加え、攪拌しながらTES(トリエトキシシラン)15.0gをゆっくりと滴下した。その混合溶液を90℃で2時間反応させた後、未反応のTESを減圧下留去して、1分子あたり平均1.6個のトリエトキシシリル基を有するポリマー(A1)を得た。粘度(23℃:B型粘度計)は6.3Pa \cdot sであった。

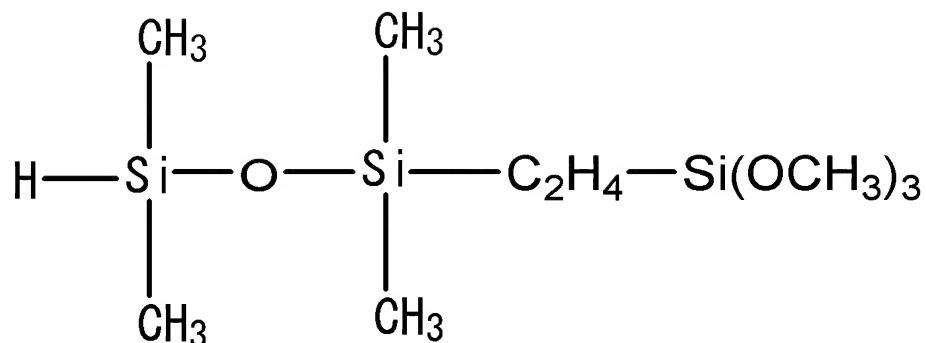
[0146] (合成例2)反応性ケイ素基含有ポリオキシプロピレン(A2)の合成

攪拌機付耐圧ガラス製反応容器に、主鎖骨格が複合金属シアン化物錯体触媒を用いて得られたものであり、末端がアリル基である数平均分子量10,000、 M_w/M_n 1.15の直鎖状ポリプロピレンオキシド500g、ヘキサン10gを加えて90℃で共沸脱水を行った。ヘキサンを減圧下留去した後、窒素置換し、これに対して塩化白金酸触媒20 μ l(白金換算で5重量%のイソプロパノール溶液)を加え、攪拌しながらDMS(ジメトキシメチルシラン)12.0gをゆっくりと滴下した。その混合溶液を90℃で2時間反応させた後、未反応のDMSを減圧下留去して、1分子あたり平均1.6個のジメトキシシリル基を有するポリマー(A2)を得た。粘度(23℃:B型粘度計)は6.4Pa \cdot sであった。

[0147] (合成例3)反応性ケイ素基含有ポリオキシプロピレン(A3)の合成

攪拌機付耐圧ガラス製反応容器に、主鎖骨格が複合金属シアン化物錯体触媒を用いて得られたものであり、末端がアリル基である数平均分子量17,000、 M_w/M_n 1.20の直鎖状ポリプロピレンオキシド500g、ヘキサン10gを加えて90℃で共沸脱水を行った。ヘキサンを減圧下留去した後、窒素置換し、これに対して塩化白金酸触媒20 μ l(白金換算で5重量%のイソプロパノール溶液)を加え、攪拌しながら下記式

[0148] [化1]



[0149] で表されるトリメトキシシラン化合物14. 2gをゆっくりと滴下した。その混合溶液を90℃で2時間反応させた後、未反応成分を減圧下留去して、1分子あたり平均1. 6個のトリメトキシシリル基を有するポリマー(A3)を得た。粘度(23℃:B型粘度計)は28. 5Pa・sであった。

[0150] (合成例4)反応性ケイ素基含有ポリオキシプロピレン(A4)の合成

攪拌機付耐圧ガラス製反応容器に、主鎖骨格が複合金属シアン化物錯体触媒を用いて得られたものであり、末端がアリル基である数平均分子量17, 000、Mw/Mn1. 20の直鎖状ポリプロピレンオキシド500g、ヘキサン10gを加えて90℃で共沸脱水を行った。ヘキサンを減圧下留去した後、窒素置換し、これに対して塩化白金酸触媒20μl(白金換算で5重量%のイソプロパノール溶液)を加え、攪拌しながらDMS(ジメトキシメチルシラン)4. 0gをゆっくりと滴下した。その混合溶液を90℃で2時間反応させた後、未反応のDMSを減圧下留去して、1分子あたり平均1. 2個のジメトキシシリル基を有するポリマー(A4)を得た。粘度(23℃:B型粘度計)は28. 5Pa・sであった。

[0151] (合成例5)反応性ケイ素基含有ポリオキシプロピレン(A5)の合成

攪拌機付耐圧ガラス製反応容器に、主鎖骨格が複合金属シアン化物錯体触媒を用いて得られたものであり、末端が水酸基である数平均分子量10, 000、Mw/Mn1. 15の直鎖状ポリプロピレンオキシド500g、ヘキサン10gを加えて90℃で共沸脱水を行った。ヘキサンを減圧下留去した後、窒素置換し、これに対して攪拌しながらγ-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン17. 9gを滴下した。その混合溶液を90℃で4時間反応させて、1分子あたり平均1. 6個のトリメトキシシリル基を有するポリマ

ー(A5)を得た。粘度(23℃:B型粘度計)は9.8Pa・sであった。

[0152] (合成例6)反応性ケイ素基含有ポリオキシプロピレン(A6)の合成

攪拌機付耐圧ガラス製反応容器に、主鎖骨格が複合金属シアン化物錯体触媒を用いて得られたものであり、末端が水酸基である数平均分子量17,000、 M_w/M_n 1.20の直鎖状ポリプロピレンオキシド500g、ヘキサン10gを加えて90℃で共沸脱水を行った。ヘキサンを減圧下留去した後、窒素置換し、これに対して攪拌しながらγ-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン10.4gを滴下した。その混合溶液を90℃で4時間反応させて、1分子あたり平均1.6個のトリメトキシシリル基を有するポリマー(A6)を得た。粘度(23℃:B型粘度計)は76.0Pa・sであった。

[0153] (合成例7)低官能化反応性ケイ素基含ポリオキシプロピレン(B1)の合成

オートクレーブに、エポキシド重合触媒としてヘキサシアノコバルト酸亜鉛グライム錯体0.16g、重合開始剤として一分子中にアルコキシ基末端と水酸基とを有するポリオキシプロピレン(三洋化成(株)製:ニューポールLB285)420g、触媒活性化のためのプロピレンオキシド50gを仕込み、100℃に加熱することにより重合反応をおこなった。誘導期を経た後、反応成分温度は急激に上昇し、その後に降下した。反応成分温度の降下を確認した後、追加のプロピレンオキシド524gを約3時間かけて滴下し、内温を100～110℃に保った。滴下終了後さらに1時間加熱を続け、続いて減圧脱揮により微量の未反応モノマーを除去した。これにより一分子中にアルコキシ基末端と水酸基を有するポリオキシプロピレン系重合体を得た。得られた重合体は数平均分子量3000、 M_w/M_n 1.13であった。

[0154] 続いて上記で得られた一分子中にアルコキシ基末端と水酸基を有するポリオキシプロピレン系重合体100重量部に対し、ナトリウムメトキシド(30%メタノール溶液)7.8重量部を加え、130℃で2時間減圧下でメタノールを除去した。引き続きアリルクロライド4.1重量部を追加し同温度で2時間反応させた。その後、未反応アリルクロライドを減圧下で除去した。

[0155] 得られたポリマーを冷却後、ヘキサンで希釈し、水で十分洗浄し、ナトリウムクロライドを除去した。その後、ヘキサンを除去し、末端にアルコキシ基末端とアリル基を有するポリオキシプロピレン系重合体を得た。

- [0156] 得られた重合体のヨウ素価滴定で求めた不飽和基当量は0.415mmol/gであった。
- [0157] 上記で得られた一分子中にアルコキシ基末端とアリル基を含有するポリオキシプロピレン系重合体100重量部に、ヘキサン2gを加えて90℃で共沸脱水を行った。ヘキサンを減圧下留去した後、窒素置換し、これに対して塩化白金酸触媒20 μ l(白金換算で5重量%のイソプロパノール溶液)を加え、攪拌しながらDMS(ジメトキシメチルシラン)2.8gをゆっくりと滴下した。その混合溶液を90℃で2時間反応させた後、未反応のDMSを減圧下留去して、実質的に1分子あたり0.8個のジメトキシメチルシリル基を有するポリマー(B1)を得た。粘度(23℃:B型粘度計)は0.6Pa \cdot sであった。
- [0158] (合成例8)低官能化反応性ケイ素基含ポリオキシプロピレン(B2)の合成
攪拌機付耐圧ガラス製反応容器に、末端がアリル基である数平均分子量3,000、 M_w/M_n 1.14の直鎖状ポリプロピレンオキッド500g、ヘキサン10gを加えて90℃で共沸脱水を行った。ヘキサンを減圧下留去した後、窒素置換し、これに対して塩化白金酸触媒20 μ l(白金換算で5重量%のイソプロパノール溶液)を加え、攪拌しながらDMS(メチルジメトキシシラン)19.0gをゆっくりと滴下した。その混合溶液を90℃で2時間反応させた後、未反応のDMSを減圧下留去して、1分子あたり平均1.0個のメチルジメトキシシリル基を有するポリマー(B2)を得た。粘度(23℃:B型粘度計)は0.5Pa \cdot sであった。
- [0159] (合成例9)反応性ケイ素基含有炭化水素化合物(B3)の合成
1-オクタデセン100gとヘキサン4gを500mlの三ツロフラスコに計量し、真空シール付き攪拌機、三方コックおよび玉栓を取り付け、80℃にて減圧して共沸脱水した後、ジオキサン20gおよび白金-1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジビニルジシロキサン錯体(白金換算で3重量%のトルエン溶液)12.7 μ l滴下し、よく攪拌した。続いてメチルジメトキシシラン42.2gを窒素雰囲気下ゆっくりと滴下し、その後末端の不飽和基が消滅するまで攪拌した。反応の進行は、 $^1\text{H-NMR}$ により末端不飽和基(4.9ppm付近: $=\text{CH}_2$ 、5.8ppm付近: $-\text{CH}=\text{C}$)の減少、消滅および滴下したヒドロシランのヒドロシリル基(Si-H) (4.6ppm付近)の減少により確認した。
- [0160] 得られた反応物の $^1\text{H-NMR}$ を測定したところ、初期末端不飽和基含有化合物に

対し、上記記載の不飽和基を示すピークおよびヒドロシランを示すピークが十分に消滅しており、またケイ素基横のメチレン基のピーク(0.6ppm付近: $-\text{CH}_2-\text{Si}$)が確認でき、末端にメチルジメトキシシリル基を有するオクタデカン(B3)が得られた。メチルジメトキシシリル基の導入率をピークの増減より計算したところ、約90%の導入率であった。

- [0161] (合成例10)低官能化反応性ケイ素基含ポリオキシプロピレン(B4)の合成
合成例7と同様にして、一分子中にアルコキシ基末端と水酸基を有し数平均分子量が3000、 M_w/M_n 1.13のポリオキシプロピレン系重合体を得た。
- [0162] 続いて合成例7と同様に、得られた一分子中にアルコキシ基末端と水酸基を有するポリオキシプロピレン系重合体100重量部に対し、ナトリウムメトキシド(30%メタノール溶液)7.8重量部を加え、130℃で2時間減圧下でメタノールを除去した。引き続きアリクロライド4.1重量部を追加し同温度で2時間反応させた。その後、未反応アリクロライドを減圧下で除去した。
- [0163] 得られたポリマーを冷却後、ヘキサンで希釈し、水で十分洗浄し、ナトリウムクロライドを除去した。その後、ヘキサンを除去し、末端にアルコキシ基末端とアリル基を有するポリオキシプロピレン系重合体を得た。
- [0164] 得られた重合体のヨウ素価滴定で求めた不飽和基当量は0.415mmol/gであった。
- [0165] 上記で得られた一分子中にアルコキシ基末端とアリル基を含有するポリオキシプロピレン系重合体100重量部に、ヘキサン2gを加えて90℃で共沸脱水を行った。ヘキサンを減圧下留去した後、窒素置換し、これに対して塩化白金酸触媒20 μ l(白金換算で5重量%のイソプロパノール溶液)を加え、攪拌しながら上記[化1]で表されるトリメトキシシラン化合物7.5gをゆっくりと滴下した。その混合溶液を90℃で2時間反応させた後、未反応成分を減圧下留去して、実質的に1分子あたり0.8個のトリメトキシシリル基を有するポリマー(B4)を得た。粘度(23℃:B型粘度計)は0.6Pa·sであった。
- [0166] (合成例11)低官能化反応性ケイ素基含ポリオキシプロピレン(B5)の合成
攪拌機付耐圧ガラス製反応容器に、末端がアリル基である数平均分子量11,000

、Mw/Mn1.17の直鎖状ポリプロピレンオキシド500g、ヘキサン10gを加えて90℃で共沸脱水を行った。ヘキサンを減圧下留去した後、窒素置換し、これに対して塩化白金酸触媒20 μ l(白金換算で5重量%のイソプロパノール溶液)を加え、攪拌しながらDMS(メチルジメトキシシラン)6.5gをゆっくりと滴下した。その混合溶液を90℃で2時間反応させた後、未反応のDMSを減圧下留去して、1分子あたり平均1.3個のメチルジメトキシシリル基を有するポリマー(B5)を得た。粘度(23℃:B型粘度計)は8.0Pa \cdot sであった。

[0167] (合成例12)反応性ケイ素基含ポリオキシプロピレン(B6)の合成

攪拌機付耐圧ガラス製反応容器に、末端がアリル基である数平均分子量3,000、Mw/Mn1.14の直鎖状ポリプロピレンオキシド500g、ヘキサン10gを加えて90℃で共沸脱水を行った。ヘキサンを減圧下留去した後、窒素置換し、これに対して塩化白金酸触媒20 μ l(白金換算で5重量%のイソプロパノール溶液)を加え、攪拌しながらDMS(メチルジメトキシシラン)30.0gをゆっくりと滴下した。その混合溶液を90℃で2時間反応させた後、未反応のDMSを減圧下留去して、1分子あたり平均1.6個のメチルジメトキシシリル基を有するポリマー(B6)を得た。粘度(23℃:B型粘度計)は0.6Pa \cdot sであった。

[0168] (合成例13)反応性ケイ素基含ポリオキシプロピレン(B7)の合成

攪拌機付耐圧ガラス製反応容器に、末端がアリル基である数平均分子量13,000、Mw/Mn1.80の分岐型ポリプロピレンオキシド500g、ヘキサン10gを加えて90℃で共沸脱水を行った。ヘキサンを減圧下留去した後、窒素置換し、これに対して塩化白金酸触媒20 μ l(白金換算で5重量%のイソプロパノール溶液)を加え、攪拌しながらDMS(メチルジメトキシシラン)8.3gをゆっくりと滴下した。その混合溶液を90℃で2時間反応させた後、未反応のDMSを減圧下留去して、1分子あたり平均1.8個のメチルジメトキシシリル基を有するポリマー(B7)を得た。粘度(23℃:B型粘度計)は26.0Pa \cdot sであった。

硬化性組成物の粘度および硬化物の機械的特性の測定

(実施例1)

上記合成例1で得られた反応性ケイ素基含有ポリオキシプロピレン重合体(A1)85

重量部、合成例5で得られた低官能化反応性ケイ素基含ポリオキシプロピレン(B1) 15重量部を十分に混練した。この混合組成物の粘度は4.4Pa・sであった。さらにこの混合組成物に炭酸カルシウム120重量部、酸化チタン20重量部、ポリプロピレングリコール55重量部、ビニルトリメトキシシラン2重量部、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン3重量部、ジブチルスズビスアセチルアセトナート2重量部を十分に混練して硬化性組成物を作成し、その硬化性組成物を用いて下記の試験を実施した。

・ダンベル引張特性

硬化性組成物を用いて厚さ3mmのシートを作製し23℃湿度50%で3日間養生により硬化させ、更に50℃オーブンで4日間養生した。その後室温に戻し、JIS3号ダンベルを打ち抜き、引張り速度200mm/minにおける100%伸張時応力(M100)、破断時強度(Tb)、破断時伸び(Eb)をオートグラフで測定した。

・復元性

上記と同様にして3mm厚シートを作成、養生した後、JIS3号ダンベルを打ち抜いた。打ち抜いたダンベルの標線間(2cm)を100%伸張し23℃で24時間保持後、引張りを解除し1時間放置後、標線間の幅(xcm)を測定し、下記の式により復元率を算出した。

$$\text{復元率(\%)} = (4-x)/2 \times 100$$

結果を表1に示す。

[0169] [表1]

数平均分子量		Mw/Mn	Si(個)	分子	反応性ケイ素構造	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
有機重合体	A1	10000	1.15	1.6	トリメキシリル基	85	70	70	70		
	A2	10000	1.15	1.6	ジメキシリル基						
	A3	17000	1.20	1.6	トリメキシリル基					70	
	A4	17000	1.20	1.2	ジメキシリル基						
	A5	10000	1.15	1.6	トリメキシリル基						70
	A6	17000	1.20	1.6	トリメキシリル基						
	B1	3000	1.13	0.8	ジメキシリル基	15	30	30		30	30
	B2	3000	1.14	1	ジメキシリル基				30		
	B3	350	1.03	0.9	ジメキシリル基						
	B4	3000	1.13	0.8	トリメキシリル基						
炭酸カルシウム 酸化チタン ポリプロピレングリコール ビニルトリメキシシラン N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメキシシラン ジブチルスズビスアセチルアセトナート	B6	3000	1.14	1.6	ジメキシリル基						
	B5	11000	1.17	1.3	ジメキシリル基						
	B7	13000	1.80	1.8	ジメキシリル基						
						120	120	120	120	120	120
						20	20	20	20	20	20
						55	55	55	55	55	55
						2	2	2	2	2	2
						3	3	3	3	3	3
						2	2	0.1	2	0.2	0.1
						4.4	3.1	3.1	2.9	9.3	4.3
有機重合体粘度(23°C) ダンペル物性					(Pa·s)						
					M50(MPa)	0.37	0.24	0.28	0.36	0.11	0.25
					M100(MPa)	0.69	0.45	0.54	0.67	0.19	0.52
					Tb(MPa)	1.75	1.57	1.50	1.53	1.16	1.28
復元率					Eb(%)	340	480	353	341	733	273
					(%)	95	92	94	90	88	94

[0170] (実施例2ー12および比較例1ー10)

表1に示す割合で(A)成分および(B)成分を混合し、実施例1と同様に混合組成物の粘度を測定した。さらに、実施例1と同様に、混合組成物に炭酸カルシウム120重量部、酸化チタン20重量部、ポリプロピレングリコール55重量部、ビニルトリメトキシシラン2重量部、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン3重量部、ジブチルスズビスアセチルアセトナート2重量部あるいは0.1重量部を十分に混練して硬化性組成物を作成しダンベル引張特性、復元性の評価を行った。実施例の結果を表1および表2に、比較例の結果を表3および表4に示す。また、モジュラス(M100)と復元性の関係を図1に示す。

[0171] [表2]

数平均分子量 Mw/Mn Si(個)/一分子 反応性ケイ素構造				実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12		
有機重合体	A1	10000	1.15	1.6	トリメキシリル基			70		90	
	A2	10000	1.15	1.6	ジメキシリル基						
	A3	17000	1.20	1.6	トリメキシリル基				70		
	A4	17000	1.20	1.2	ジメキシリル基						
	A5	10000	1.15	1.6	トリメキシリル基	70					
	A6	17000	1.20	1.6	トリメキシリル基		70	70			
	B1	3000	1.13	0.8	ジメキシリル基		30				
炭酸カルシウム	B2	3000	1.14	1	ジメキシリル基	30					
	B3	350	1.03	0.9	ジメキシリル基					10	
	B4	3000	1.13	0.8	トリメキシリル基			30	30		
	B6	3000	1.14	1.6	ジメキシリル基						
	B5	11000	1.17	1.3	ジメキシリル基		30				
	酸化チタン	B7	13000	1.80	1.8	ジメキシリル基					
ポリプロピレングリコール ビニルトリメキシラン N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメキシラン ジブチルスズビスアセチルアセトナート											
有機重合体粘度(23℃) ダンパル物性				(Pa·s)							
				M50(MPa)	4.2	18.2	38.7	3.3	9.9	3.0	
				M100(MPa)	0.36	0.08	0.20	0.24	0.12	0.61	
				Tb(MPa)	0.70	0.16	0.37	0.45	0.20	0.99	
復元率				Eb(%)	1.32	0.95	1.48	1.61	1.31	2.73	
				(%)	207	682	456	498	727	433	
					95	87	89	94	90	96	

[0172] [表3]

数平均分子量 Mw/Mn Si(個)/一分子 反応性ケイ素構造												
有機重合体	A1	10000	1.15	1.6	トリメキシリル基	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	
A2	10000	1.15	1.6	ジメキシリル基	100	100			85	70		
A3	17000	1.20	1.6	トリメキシリル基				100				
A4	17000	1.20	1.2	ジメキシリル基								
A5	10000	1.15	1.6	トリメキシリル基								
A6	17000	1.20	1.6	トリメキシリル基								
B1	3000	1.13	0.8	ジメキシリル基					15	30		
B2	3000	1.14	1	ジメキシリル基								
B3	350	1.03	0.9	ジメキシリル基								
B4	3000	1.13	0.8	トリメキシリル基								
B6	3000	1.14	1.6	ジメキシリル基								
B5	11000	1.17	1.3	ジメキシリル基								
B7	13000	1.80	1.8	ジメキシリル基								
炭酸カルシウム					120	120	120	120	120	120		
酸化チタン					20	20	20	20	20	20		
ポリプロピレングリコール					55	55	55	55	55	55		
ビニルトリメトキシシラン					2	2	2	2	2	2		
N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン					3	3	3	3	3	3		
ジブチルスズビスアセチルアセトナート					2	2	0.1	2	2	2		
有機重合体粘度(23℃)				(Pa・s)	6.3	6.4	6.4	28.5	4.5	3.1		
ダンペル物性				M50(MPa)	0.50	0.35	0.48	0.10	0.24	0.17		
				M100(MPa)	0.87	0.62	0.85	0.17	0.42	0.30		
				Tb(MPa)	1.65	1.93	2.16	1.58	1.84	1.41		
				Eb(%)	231	452	350	1077	615	682		
復元率				(%)	93	65	86	47	56	43		

[0173] [表4]

数平均分子量 Mw/Mn Si(個)/一分子 反応性ケイ素構造											
有機重合体		A1	10000	1.15	1.6	トリメトキシシリル基	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	
		A2	10000	1.15	1.6	ジメトキシシリル基				90	
		A3	17000	1.20	1.6	トリメトキシシリル基					
		A4	17000	1.20	1.2	ジメトキシシリル基					
		A5	10000	1.15	1.6	トリメトキシシリル基	100	70	70		
		A6	17000	1.20	1.6	トリメトキシシリル基					
		B1	3000	1.13	0.8	ジメトキシシリル基					
		B2	3000	1.14	1	ジメトキシシリル基					
		B3	350	1.03	0.9	ジメトキシシリル基				10	
		B4	3000	1.13	0.8	トリメトキシシリル基					
		B6	3000	1.14	1.6	ジメトキシシリル基		30			
		B5	11000	1.17	1.3	ジメトキシシリル基					
		B7	13000	1.80	1.8	ジメトキシシリル基			30		
炭酸カルシウム								120	120	120	120
酸化チタン								20	20	20	20
ポリプロピレングリコール								55	55	55	55
ビニルトリメトキシシラン								2	2	2	2
N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン								3	3	3	3
ジブチルスズビスアセチルアセトナート								0.1	0.1	0.1	2
有機重合体粘度(23℃)								9.8	4.3	13.1	2.9
ダンベル物性											
								0.45	0.57	0.45	0.45
								0.87	1.15	0.86	0.80
								1.53	1.47	1.52	3.12
								193	147	216	620
								92	93	93	78
復元率											

[0174] 表1～4および図1の実施例1～12、比較例2～6および10より、トリアルコキシ基含有ポリオキシプロピレン系重合体と反応性ケイ素基を一分子当たり平均0.5個～1.5個含有するポリオキシプロピレン系重合体との混合組成物の方が、ジメトキシ基含

有ポリオキシプロピレン系重合体と反応性ケイ素基を一分子当たり平均0.5個〜1.5個含有するポリオキシプロピレン系重合体との混合組成物に比べ、低モジュラスでも復元性に優れており、シーリング材として好ましい特性になっていることが分かる。

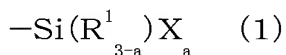
[0175] また、実施例1〜4、10、12は比較例1と比較して復元性を維持したまま、低モジュラス化(実施例12は同等)、高伸び化および低粘度化されており、シーリング材として好ましい特性になっていることが分かる。

[0176] さらに、実施例6、7は比較例6〜8に比べ、復元性、粘度、モジュラス、伸びのバランスが優れていることが分かる。

[0177] 以上、表1〜4および図1より、トリアルコキシ基含有有機重合体に低官能化アルコキシシリル基含有有機重合体を混合することにより、高復元率、低モジュラス、高伸び、低粘度と言ったシーリング材や接着剤に適した特性の硬化性組成物を提供することが可能であることが分かる。

請求の範囲

- [1] 下記一般式(1)においてaが3である反応性ケイ素基を含有する有機重合体(A)と、下記一般式(1)で表される反応性ケイ素基を一分子当たり平均0.5個〜1.5個含有する有機重合体(B)からなる硬化性組成物。



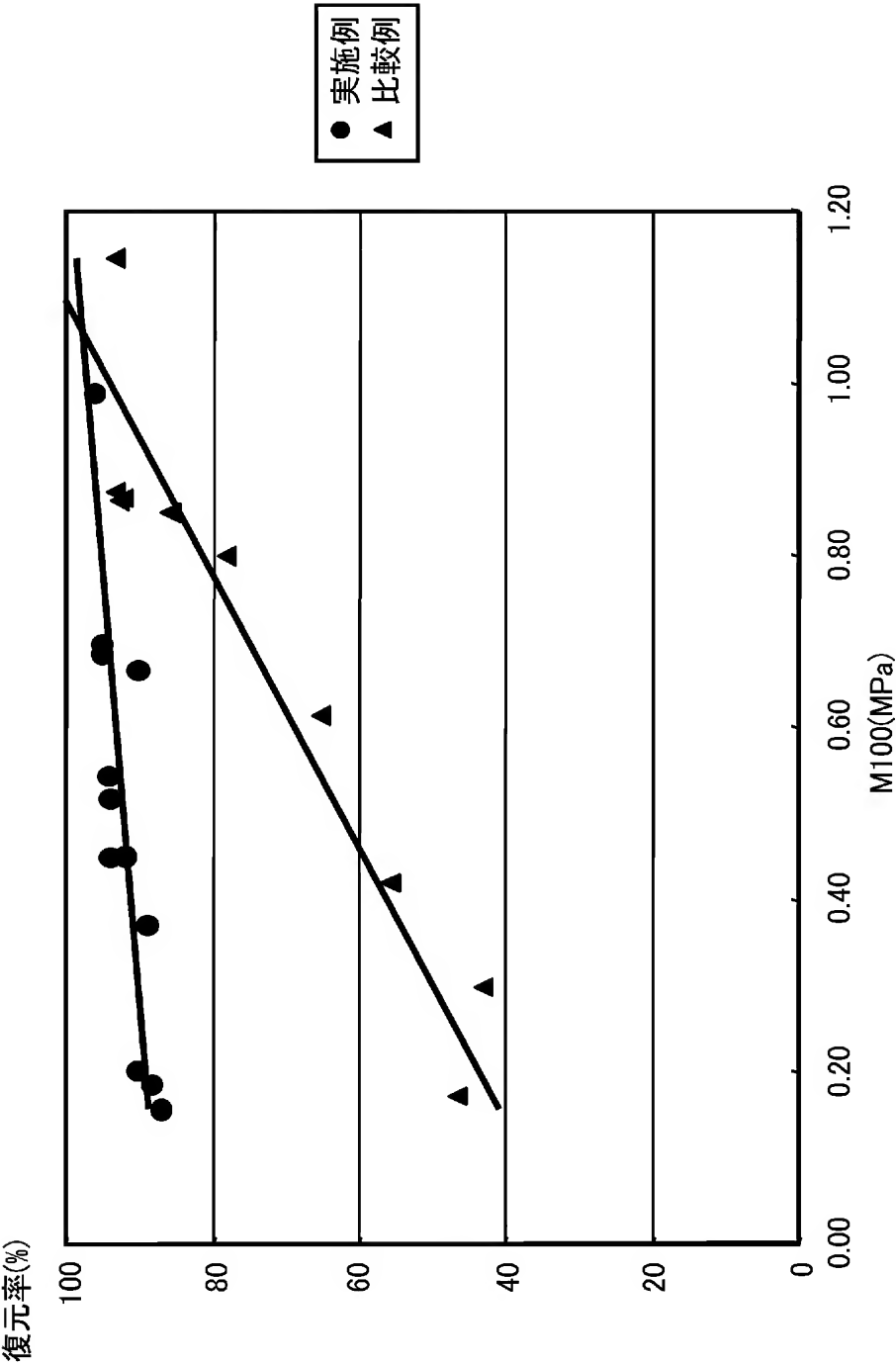
(式中、 R^1 は、炭素数1〜20のアルキル基、炭素数6〜20のアリール基、炭素数7〜20のアラルキル基または $(\text{R}')_3\text{SiO}-$ で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^1 が2個以上存在する時、それらは同一であってもよく、異なってもよい。ここで R' は炭素数1〜20の1価の炭化水素基であり、3個の R' は同一であってもよく、異なってもよい。 X は水酸基または加水分解性基を示し、 X が2個以上存在するときは、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 a は1、2、または3を示す。)

- [2] 有機重合体(B)の反応性ケイ素基が、一般式(1)においてaが2である反応性ケイ素基である請求項1記載の硬化性組成物。
- [3] 有機重合体(B)の反応性ケイ素基が、一般式(1)においてaが3である反応性ケイ素基である請求項1記載の硬化性組成物。
- [4] 有機重合体(B)が、反応性基を有する有機重合体1モルに対して、その反応性基と反応可能な官能基と一般式(1)で表される反応性ケイ素基とを併有する化合物0.5モル以上1.5モル以下を反応して得られる重合体である請求項1〜3のいずれかに記載の硬化性組成物。
- [5] 有機重合体(A)および(B)の主鎖骨格がともにオキシアルキレン系重合体である請求項1〜4のいずれかに記載の硬化性組成物。
- [6] 有機重合体(B)が、実質的に1個の一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有する請求項1〜5のいずれかに記載の硬化性組成物。
- [7] 有機重合体(B)の分子量が8000以下である請求項1〜6のいずれかに記載の硬化性組成物。
- [8] 有機重合体(B)が分子中にウレタン結合、ウレア結合を有しない請求項1〜7のいずれかに記載の硬化性組成物。
- [9] 有機重合体(A)が分子中にウレタン結合、ウレア結合を有しない請求項1〜8のい

ずれかに記載の硬化性組成物。

- [10] 有機重合体(B)の分子量が、有機重合体(A)の分子量よりも1000以上小さい請求項1〜9のいずれかに記載の硬化性組成物。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001024

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C08L101/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ C08L101/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2003/000749 A1 (KANEKA CORP.), 03 January, 2003 (03.01.03), Claims; page 7, line 28 to page 8, line 5; page 12, lines 6 to 11; page 28, line 29 to page 29, line 1; page 30, line 29 to page 31, line 24 & JP 2005-502737 A Page 7, Par. No. [0024]; page 9, Par. No. [0032]; page 20, Par. No. [0087]; page 21, Par. Nos. [0093] to [0094] & EP 1406932 A1 & US 2004/0210019 A1	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
10 March, 2005 (10.03.05)

Date of mailing of the international search report
29 March, 2005 (29.03.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001024

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2003/011978 A1 (KANEKA CORP.), 13 February, 2003 (13.02.03), Claims; page 11, lines 10 to 20; page 49, line 25 to page 50, line 3 & EP 1445287 A1 Page 6, Par. Nos. [0044] to [0045]; page 29, Par. No. [0156] & JP 2003-206410 A & US 2004/0198885 A1	1-10
X	EP 1285946 A1 (KANEKA CORP.), 26 February, 2003 (26.02.03), Claims; pages 4 to 5, Par. Nos. [0025] to [0026]; page 6, Par. No. [0042]; page 8, Par. Nos. [0060] to [0062] & JP 2004-083606 A Pages 6 to 7, Par. Nos. [0028] to [0030]; page 9, Par. No. [0045]; pages 11 to 12; Par. Nos. [0063] to [0065] & US 2003/0105261 A1	1-10
X	JP 2003-096195 A (KANEKA CORP.), 03 April, 2003 (03.04.03), Claims; page 7, left column, lines 17 to 35; page 8, right column, lines 11 to 34; page 15, right column, lines 18 to 42 (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C08L101/02		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C08L101/02		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 2003/000749 A1 (KANEKA CORPORATION) 2003. 01. 03, 特許請求の範囲, 第7頁第28行-第8頁第5行, 第12頁第6-11行, 第28頁第29行-第29頁第1行, 第30頁第29行-第31頁第24行 & JP 2005-502737 A, 第7頁【0024】, 第9頁【0032】, 第20頁【0087】, 第21頁【0093】-【0094】 & EP 1406932 A1 & US 2004/0210019 A1	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
10. 03. 2005	29. 3. 2005	
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	4 J 9 2 7 2
日本国特許庁 (ISA/JP)	天野 宏樹	
郵便番号 100-8915	電話番号 03-3581-1101	内線 3456
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 2003/011978 A1 (鐘淵化学工業株式会社) 2003.02.13, 特許請求の範囲, 第11頁第10-20行, 第49頁第25行-第50頁第3行&EP 1445287 A1, 第6頁[0044]-[0045], 第29頁[0156]&JP 2003-206410 A&US 2004/0198885 A1	1-10
X	EP 1285946 A1 (KANEKA CORPORATION) 2003.02.26, 特許請求の範囲, 第4-5頁[0025]-[0026], 第6頁[0042], 第8頁[0060]-[0062]&JP 2004-083606 A, 第6-7頁[0028]-[0030], 第9頁[0045], 第11-12頁[0063]-[0065]&US 2003/0105261 A1	1-10
X	JP 2003-096195 A (鐘淵化学工業株式会社) 2003.04.03, 特許請求の範囲, 第7頁左欄第17-35行, 第8頁右欄第11-34行, 第15頁右欄第18-42行 (ファミリーなし)	1-10